



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**IN-SITU MAPOVÁNÍ ROZLOŽENÍ NÁBOJE A
TRANSPORTNÍ ODEZVY NANOSTRUKTUR
PŘIPRAVENÝCH POMOCÍ RASTROVACÍ SONDOVÉ
MIKROSKOPIE NA GRAFENOVÝCH HALLOVÝCH
STRUKTURÁCH**

IN-SITU MAPPING OF CHARGE DISTRIBUTION AND TRANSPORT RESPONSE OF
NANOSTRUCTURES FABRICATED BY SCANNING PROBE MICROSCOPY ON GRAPHENE HALL BARS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vojtěch Přikryl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Vojtěch Přikryl**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

In-situ mapování rozložení náboje a transportní odezvy nanostruktur připravených pomocí rastrovací sondové mikroskopie na grafenových Hallových strukturách

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Grafen, monovrstva atomů uhlíku uspořádaná do hexagonální mřížky, se jeví být ideálním kandidátem pro výrobu senzorů a dalších povrchových elektronických zařízení. Za tím účelem je třeba grafen tvarovat do vhodné nanostruktury, čehož lze dosáhnout litografickou tvorbou izolačních bariér s vysokým rozlišením.

Náplní této diplomové práce je otestovat možnosti tvarování grafenu pomocí litografie využívající hrotu atomárního silového mikroskopu. Konkrétně bude využita mechanická litografie (ML), lokální anodická oxidace (LAO) a lokální katodická hydrogenace (LCH) pomocí hrotu mikroskopu atomárních sil (AFM). Účinnost izolačních bariér vytvořených AFM litografií bude mapována pomocí lokálního měření rozložení náboje s využitím Kelvinovy sondové mikroskopie (KPFM) a současného měření transportní makroskopické odezvy.

Cíle diplomové práce:

1. Provedte rešerši uvedené problematiky.
2. Provedte přerušení grafenové Hallovy struktury pomocí ML, LAO, LCH.
3. Pomocí KPFM a transportní makroskopické odezvy analyzujte izolační účinnost litografických bariér (s ohledem na šířku bariér).
4. Pomocí in-situ měření studujte rovněž vliv relativní vlhkosti na izolační účinnost bariér.
5. Porovnejte jednotlivé metody z hlediska účinnosti.

Seznam doporučené literatury:

SCHEDIN, F., A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, E.W. HILL, P. BLAKE, I. KATSNELSON a K. S. NOVOSELOV. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. Nature Materials. 2007, 6(9), 652-655. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1967>.

SHEN, Y., X. ZHANG, Y. WANG, X. ZHOU, J. HU, S. GUO a Y. ZHANG. Charge transfer between reduced graphene oxide sheets on insulating substrates. Applied Physics Letters. 2013, 103(53107), 1-4. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4817252>.

VERDAUGER, A., M. CARDELLACH, J. J. SEGURA, G.M. SACHA, J. MOSER, M. ZDROJEK, A. BACHTOLD a J. FRAXEDAS. Charging and discharging of graphene in ambient conditions studied with scanning probe microscopy. Applied Physics Letters. 2009, 94(233105), 1-3. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3149770>.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Grafen je materiál vhodný pro elektronické aplikace, mimo jiné senzory a biosenzory pracující v atmosférických podmínkách a za různých relativních vlhkostí. Tato práce se zabývá šířením náboje na grafenovém plem řízeném tranzistoru ve tvaru Hallovy struktury, které je studováno souběžně pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie a měření makroskopické transportní odezvy. Zároveň studuje možnosti modifikace grafenové Hallovy struktury pomocí lokální anodické oxidace, lokální katodické hydrogenace a mechanické litografie.

Summary

Graphene is a material suitable for electronic applications including sensors and biosensors operating in atmospheric conditions and at varying relative humidities. This work concerns the charge diffusion in Hall bar shaped graphene based field effect transistor that is simultaneously investigated by Kelvin probe force microscopy and macroscopic transport measurement. Furthermore it studies the possibilities of graphene Hall bar modification by local anodic oxidation, local cathodic hydrogenation and mechanical lithography.

Klíčová slova

AFM, grafen, Hallova struktura, AFM litografie, ML, LAO, LCH, KPFM, transportní měření, relativní vlhkost

Keywords

AFM, graphene, Hall bar, AFM lithography, ML, LAO, LCH, KPFM, transport measurement, relative humidity

PŘÍKRYL, V. *In-situ mapování rozložení náboje a transportní odezvy nanostruktur připravených pomocí rastrovací sondové mikroskopie na grafenových Hallových strukturách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 45 s. Vedoucí Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma In-situ mapování rozložení náboje a transportní odezvy nanostruktur připravených pomocí rastrovací sondové mikroskopie na grafe-nových Hallových strukturách vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 23. 5. 2019

Bc. Vojtěch Přikryl

Poděkování

Děkuji Ing. Miroslavu Bartošíkovi za vedení a podnětné připomínky během psaní diplomové práce. Dále děkuji Ing. Vojtěchu Švarcovi za vyrobení vzorků a návrhy k provedení experimentu, Ing. Martinu Konečnému za připomínky ke zpracování dat, a Bc. Jakubu Urbišovi za vytvoření ovládacího programu k elektronice.

Bc. Vojtěch Přikryl

Obsah

| | | |
|----------|---------------------------------|-----------|
| 1 | Úvod | 3 |
| 2 | Teoretická část | 4 |
| 2.1 | Grafen | 4 |
| 2.1.1 | Elektronické vlastnosti | 4 |
| 2.1.2 | Hradlové napětí | 5 |
| 2.1.3 | Vlhkost | 6 |
| 2.1.4 | Oxidovaný grafen | 7 |
| 2.1.5 | Hydrogenovaný grafen | 7 |
| 2.2 | Hallova struktura | 8 |
| 2.3 | Metody AFM | 10 |
| 2.3.1 | Kontaktní mód | 11 |
| 2.3.2 | Semikontaktní mód | 11 |
| 2.3.3 | Kelvinova silová mikroskopie | 11 |
| 2.4 | AFM litografie | 12 |
| 2.4.1 | Lokální anodická oxidace | 13 |
| 2.4.2 | Lokální katodická hydrogenace | 13 |
| 2.4.3 | Mechanická litografie | 14 |
| 3 | Rešerše | 15 |
| 3.1 | AFM litografie grafenu | 15 |
| 3.1.1 | Lokální anodická oxidace | 15 |
| 3.1.2 | Lokální katodická hydrogenace | 16 |
| 3.1.3 | Mechanická litografie | 17 |
| 3.2 | Výstupní práce | 18 |
| 3.2.1 | Čistý grafen | 18 |
| 3.2.2 | Oxidovaný grafen | 18 |
| 3.2.3 | Hydrogenovaný grafen | 18 |
| 3.3 | Odpor grafenu | 19 |
| 3.3.1 | Odpor čistého grafenu | 19 |
| 3.3.2 | Odpor oxidovaného grafenu | 20 |
| 3.3.3 | Odpor hydrogenovaného grafenu | 21 |
| 3.3.4 | Odpor přerušného grafenu | 22 |
| 3.4 | Vlhkost | 23 |
| 3.4.1 | Odpor | 23 |
| 3.4.2 | Šíření náboje | 23 |
| 4 | Experimentální část | 24 |
| 4.1 | Hallova struktura | 24 |
| 4.2 | Experimentální sestava | 25 |
| 4.3 | Čistá Hallova struktura | 26 |
| 4.4 | Oxidovaná Hallova struktura | 29 |
| 4.5 | Hydrogenovaná Hallova struktura | 34 |
| 4.6 | Přerušná Hallova struktura | 38 |

OBSAH

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Závěr | 40 |
| 6 | Seznam použitých zkratek a symbolů | 45 |

1. Úvod

V posledních letech se grafen, monovrstva uhlíku uspořádaná do hexagonální mřížky, ukázal jako materiál se zajímavými elektronickými vlastnostmi. Jelikož všechny atomy grafenové monovrstvy jsou zároveň atomy povrchu, je grafen ideálním kandidátem k použití v senzorech. Teoreticky je možné grafenovým senzorem detekovat jednotlivé molekuly plynu. Grafenové senzory se jeví jako zajímavé například k detekci koncentrace vodních molekul.

K efektivnímu použití je třeba grafen tvarovat do přesných nanostruktur. Jednou z možností jak vytvořit nanostruktury s vysokým rozlišením jsou metody založené na AFM litografii. Pomocí těchto metod je možné lokálně modifikovat grafenovou strukturu s rozlišením srovnatelným s mikroskopií atomárních sil. Zároveň je těmito metodami také možné modifikovat elektronické vlastnosti grafenové monovrstvy. Lze například změnit odpor grafenu, otevřít v grafenu zakázaný pás nebo monovrstvu dotovat. Tato práce se věnuje třem AFM litografickým technikám. Jsou jimi mechanická litografie (ML), lokální anodická oxidace (LAO) a lokální katodická hydrogenace (LCH). Tyto metody jsou zkoumány z hlediska ovlivnění vlastností grafenu při různých relativních vlhkostech. K charakterizaci změn způsobených těmito metodami bylo použito Kelvinovy silové mikroskopie (KPFM) a makroskopické měření transportní odezvy.

První část této práce se zabývá uvedením do teoretické stránky zkoumané problematiky. Druhá část práce se zabývá rešerší na téma grafen, AFM litografie a elektronické vlastnosti před a po modifikaci grafenu. Ve třetí části je popsán experimentální postup a uvedeny výsledky zkoumání grafenových struktur před a po úpravě AFM litografií.

Cílem této práce je připravit litografické struktury na grafenové monovrstvě a zkoumat transportní odezvu upravených struktur a zmapovat šíření náboje z grafenové vrstvy do okolního substrátu pro různé relativní vlhkosti.

2. Teoretická část

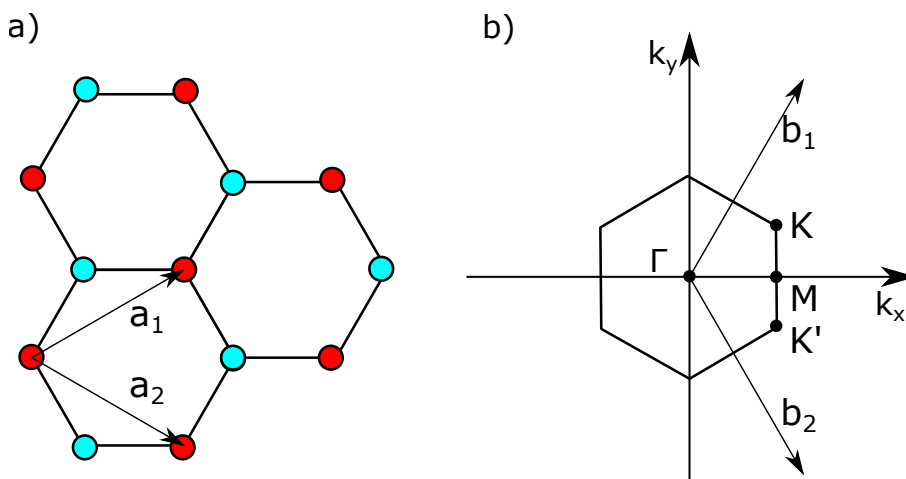
2.1. Grafen

Pojmem grafen je označována monovrstva uhlíku uspořádaná do hexagonální mřížky. Jelikož se jedná o vrstvu tlustou pouze jeden atom, má grafen zajímavé vlastnosti, které se u objemového uhlíku nevyskytují. Mezi tyto vlastnosti patří například vysoká pohyblivost nosičů náboje, nulová šířka zakázaného pásu, a další [1]. Tyto vlastnosti slibují možnost využití grafenu v elektronice a je tedy vhodné je podrobněji zkoumat.

2.1.1. Elektronické vlastnosti

Na krystalickou strukturu grafenu lze nahlížet jako na grafit zredukovaný na jednu atomární vrstvu. Atomární vazby mezi jednotlivými uhlíkovými atomy jsou tvořeny kovalentní vazbou mezi hybridizovanými sp^2 orbitaly. Třetí nehybridizovaný p orbital není vázaný a směřuje kolmo k rovině grafenu.

Hexagonální struktura grafenu je v podstatě tvořena dvěma trojúhelníkovými podmřížkami, které se navzájem prolínají. Tomuto uspořádání odpovídá v reciprokém prostoru Brillouinova zóna uvedená na obrázku 2.1b).

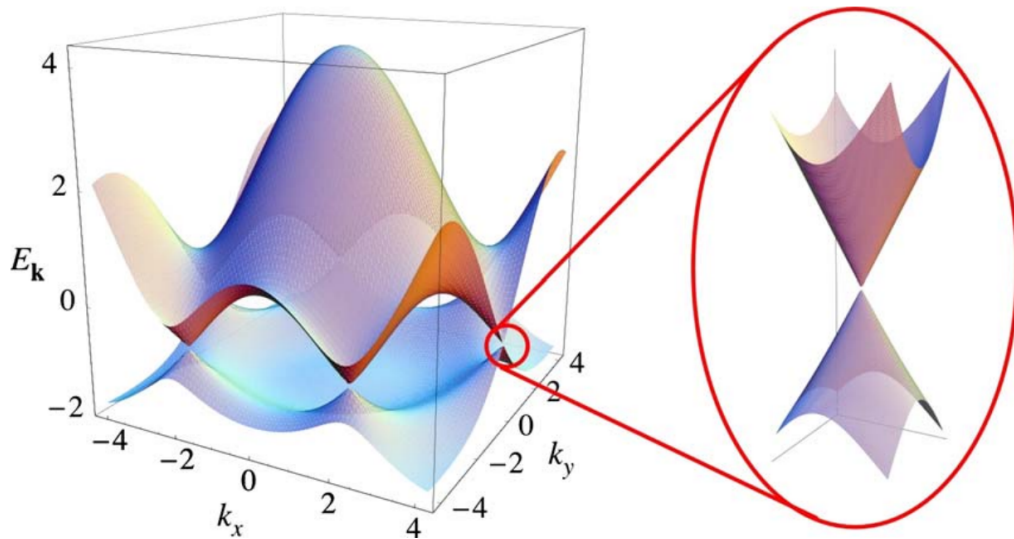


Obrázek 2.1: a) Krystalová mřížka grafenu, barevně jsou odlišeny jednotlivé podmřížky. b) Brillouinova zóna grafenu.

Body K a K' se nazývají Diracovy body a jsou velmi důležité z hlediska elektronických vlastností grafenu. V Diracových bodech má disperzní závislost grafenu tvar uvedený na obrázku 2.2. Klíčové vlastnosti této závislosti jsou, že valenční a vodivostní pás se dotýkají v jednom bodě a že v tomto bodě je závislost lineární:

$$E = \hbar v_F \cdot |\mathbf{k}|, \quad (2.1)$$

kde E je energie, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, v_F je Fermiho rychlost (pro grafen $3 \cdot 10^6$ m/s) a \mathbf{k} je vlnový vektor. V nedotovaném grafenu prochází hodnota Fermiho energie Diracovým bodem a grafen je tedy často nazýván polovodičem s nulovým zakázaným pásem [2].



Obrázek 2.2: Disperzní závislost grafenu v okolí Diracova bodu. Převzato z [2]

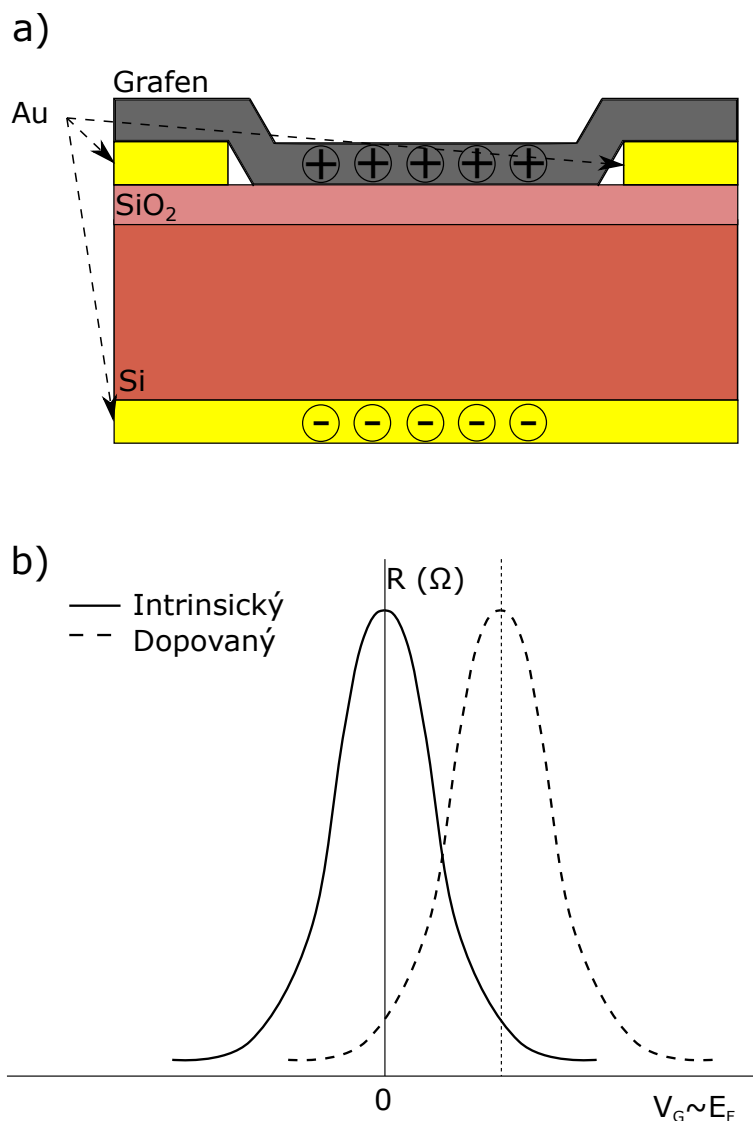
2.1.2. Hradlové napětí

Skutečné vzorky grafenu nejsou, na rozdíl od teorie, bezchybnými periodicky se opakujícími uhlíkovými šestiúhelníky. Při přípravě grafenu dochází k tvorbě defektů a adsorpci částic z okolí. Reálný grafen tedy bývá dotovaný. Dotování způsobí vychýlení hladiny Fermiho energie, čímž se zvýší počet nosičů náboje. Podobného efektu lze dosáhnout také použitím hradlového napětí. Tento efekt se dá dobře ilustrovat na grafenu zapojeném v konfiguraci polem řízeného tranzistoru (FET) 2.3.

Přivedením hradlového napětí na substrát se na grafenové vrstvě indukuje náboj opačné polaroty. Změnou polaroty hradlového napětí se tedy dají na grafenu indukovat elektrony nebo díry a dokonce měnit grafen mezi N-dotovaným a P-dotovaným [3].

Kromě výše uvedeného přivádění hradlového napětí na substrát lze mít hradlo umístěné také ze strany grafenu. Princip obou přístupů je stejný – indukování nosičů náboje s opačnou polaritou než hradlové napětí. Přivádění hradlového napětí ze strany představuje zajímavou alternativu k běžným tranzistorům se spodním hradlem, protože vzdálenost mezi hradlem a elektrodami tranzistoru je limitována pouze rozlišením litografie použité k výrobě elektrod. Užitím tranzistoru s bočním hradlem bylo dosaženo ekvivalentní změny odporu jako při použití tranzistoru se spodním hradlem pro 30krát menší hradlové napětí [4].

2.1. GRAFEN



Obrázek 2.3: a) Grafenový polem řízený tranzistor se záporným hradlovým napětím – Au kontakty na SiO_2 tvoří emitter a kolektor, Au elektroda pod Si substrátem tvoří hradlo. b) Závislost odporu nedotovaného (intrinsického) a dotovaného grafenu.

2.1.3. Vlhkost

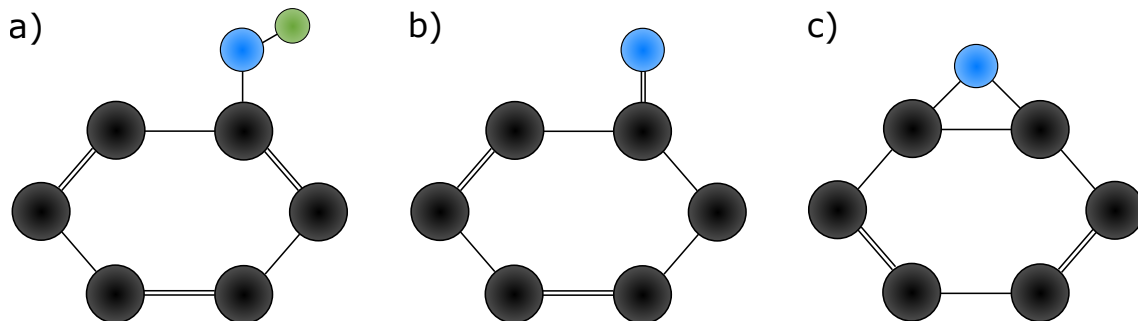
Grafen jako 2D materiál nabízí maximální poměr mezi celkovým počtem atomů a počtem atomů povrchu, protože každý jeho atom je zároveň povrchovým atomem. Z tohoto důvodu může každý atom grafenu potenciálně reagovat s atomem z okolí. Například v atmosféře s nenulovou vlhkostí je grafen vystaven dopadajícím molekulám H_2O . Molekuly vody působí po dopadu na grafen jako dopant a způsobují nárůst počtu děr. Dotováním dochází k výchýlení hodnoty Fermiho energie z hodnoty pro intrinsický grafen (viz obrázek 2.3). Je-li grafen dotován už před dopadem molekul vody může dojít ke snížení [5] či zvýšení [6] jeho odporu. Pomocí tohoto efektu lze na grafenu potenciálně detekovat i dopad jediné molekuly vody [7].

Dotování není jediným efektem, kterým voda působí na grafenový vzorek. Uvažujeme-li, že grafen reaguje s okolní vodou, je zjevné, že molekuly vody budou reagovat i s okol-

ním substrátem. Velmi často používaným substrátem pro grafen je Si s tenkou vrstvou SiO_2 . Oxid křemičitý je silně hydrofilní, takže se na něj snadno naváží okolní molekuly H_2O . Bylo zjištěno, že pokud se na grafen přivede náboj, dojde k jeho šíření i po okolním nevodivém substrátu [8]. Tento efekt je dále zesílen, je-li na povrchu substrátu přítomná voda [9]. Usazení náboje na okraji grafenové struktury může být vnímáno jako přivedení bočního hradlového napětí, což způsobí ovlivnění vlastností grafenu, které bylo popsáno v sekci 2.1.2.

2.1.4. Oxidovaný grafen

Čistý grafen je za atmosférických podmínek stabilní a tedy nereaguje s kyslíkem přítomným v atmosféře. K přípravě oxidovaného grafenu je třeba použít např. silného oxidačního činidla [10] nebo kyslíkových iontů [15]. Struktura oxidovaného grafenu bývá často popisována pomocí tzv. Lerfova-Klinowského modelu. Tento model předpokládá, že oxidovaný grafen je tvořen alkoholovými, karbonylovými a epoxy skupinami navázanými na hexagonální mřížku čistého grafenu (viz obrázek 2.4). Lerfův-Klinowského model byl původně vytvořen pro oxidovaný grafit, ale je použitelný i pro oxidovaný grafen, protože oxidovaný grafit je pouze větší množství vrstev oxidovaného grafenu ležících na sobě [10]. Hlavní rozdíl mezi čistým a oxidovaným grafenem je, že oxidovaný grafen je nevodič. Oxidací je tedy možné otevřít v grafenu zakázaný pás a zvýšit výstupní práci grafenu. Nárůst výstupní práce závisí na míře oxidace grafenu. Pro 10% poměr O vůči C bylo dosaženo šířky pásu až 1 eV a pro 50% poměr byl zakázaný pás kolem 3 eV široký. Tyto hodnoty vykazuje výpočet [11] i experiment [12].



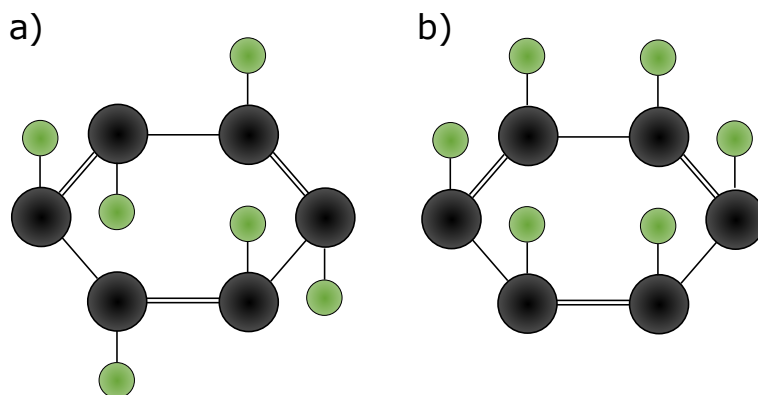
Obrázek 2.4: Základní oxidové skupiny tvořící oxidovaný grafen: a) Alkoholová skupina, b) Karbonylová skupina, c) Epoxy skupina. Černě jsou zbarveny atomy uhlíku, modře atomy kyslíku, zeleně atomy vodíku.

2.1.5. Hydrogenovaný grafen

Ideální hydrogenovaný grafen je dvoudimenzionální struktura složená z atomů uhlíku a vodíku v poměru 1:1. Struktura hydrogenovaného grafenu sestává z uhlíkových atomů spojených do hexagonální mřížky, podobně jako u čistého grafenu. Na každý uhlík je kolmo navázán vodíkový atom. Podle toho, jestli jsou vodíkové atomy navázány stejným směrem nebo alternují mezi oběma směry, se jedná o vaničkovou, resp. židličkovou konformaci (viz obrázek 2.5). Navázání vodíku způsobí proudloužení C-C vazby z 1,42 Å pro čistý grafen na 1,52 Å pro židličkovou konformaci a 1,56 Å pro vaničkovou konformaci [10].

2.2. HALLOVA STRUKTURA

Rozdíl délky vazby pro jednotlivé konformace je způsoben odpuzivými silami mezi atomy vodíku. Délka uhlíkových vazeb hydrogenovaného grafenu je bližší diamantu než čistému grafenu, protože na rozdíl od čistého grafenu se hydrogenovaný grafen vyskytuje v sp^3 hybridizaci.



Obrázek 2.5: Konformace hydrogenovaného grafenu: a) Židličková konformace, b) Vaničková konformace. Černě jsou zbarveny atomy uhlíku, zeleně atomy vodíku.

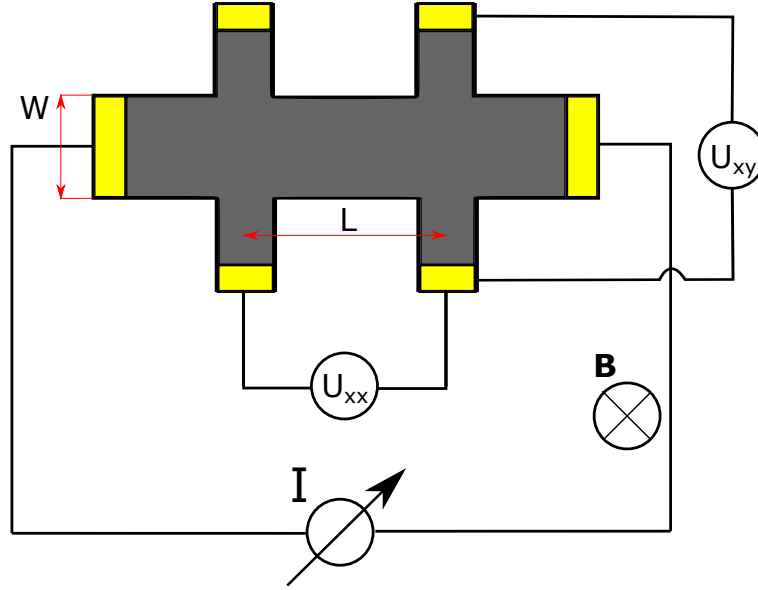
Podobně jako oxidace i hydrogenace způsobuje otevření zakázaného pásu v pásové struktuře grafenu. Velikost zakázaného pásu závisí na míře hydrogenace grafenu. Pro 5% pokrytí grafenu vodíkem byla zjištěna šířka zakázaného pásu 0,1 eV a pro 50% pokrytí až 0,8 eV [13]. Po hydrogenaci grafenu vodíkovou plazmou byla zjištěna šířka zakázaného pásu až 3,9 eV [14].

Většina teoretických výpočtů popisuje plně hydrogenovaný grafen se stejným počtem atomů uhlíku a vodíku. Této struktury je však v praxi velmi obtížné dosáhnout, a proto se vzorky hydrogenovaného grafenu skládají z kombinace hydrogenovaného a čistého grafenu [17]. To znamená, že vzorky se po hydrogenaci budou skládat z hydrogenovaného grafenu proloženého ostrůvky grafenu.

2.2. Hallova struktura

Hallova struktura (anglicky Hall bar) je označení pro geometrii vzorku, kterou lze použít k dvoubodovému a čtyřbodovému měření odporu 2D struktur. Její název je odvozen od Hallova jevu. Tento jev způsobí, že se uvnitř vodiče ve vnějším magnetickém poli ustanoví rovnováha mezi magnetickou silou a elektrickou silou způsobenou nahrnutím nosičů náboje na jednu stěnu vodiče. S pomocí Hallova jevu je možné určit koncentraci nosičů náboje, což z něj činí ideální nástroj pro charakterizaci grafenu. Hallova struktura je znázorněna na obrázku 2.6.

Na kraji struktury jsou vyvedeny ohmické kontakty např. zlaté, které umožňují zapojení do obvodu. Pro dvoubodové měření se měří proud i napětí na hlavním podélném kanále. Při čtyřbodovém měření protéká hlavním podélným kanálem Hallovy struktury proud I a voltmetrem se na vedlejších kanále měří podélné napětí U_{xx} . Příčné napětí U_{xy} vyjadřuje tzv. Hallovo napětí. Charakteristickou veličinou 2D materiálů je podélná rezistivita ρ_{xx} :



Obrázek 2.6: Hallova struktura pro čtyřbodové měření.

$$\rho_{xx} = \frac{U_{xx}}{I} \frac{W}{L}, \quad (2.2)$$

kde W je šířka 2D materiálu a L jeho délka. Vztah 2.2 zanedbává tloušťku vrstvy, a proto je jednotkou podélné rezistivity Ω/sq (Ohm na čtverec). Makroskopický odpor lze spočítat za pomoci podélné rezistivity:

$$R_{xx} = \rho_{xx} \frac{L}{W} = \frac{U_{xx}}{I} \quad (2.3)$$

Příčná rezistivita se používá k určení koncentrace náboje.

$$\rho_{xy} = R_{xx} = \frac{U_{xy}}{I} \quad (2.4)$$

Hallovo napětí U_{xy} se indukuje pouze v přítomnosti magnetické indukce \mathbf{B} kolmé k ploše Hallovy struktury. Pro koncentraci n a pohyblivost nosičů náboje μ platí:

$$n = \frac{\mathbf{B}}{\rho_{xy}e}, \quad (2.5)$$

$$\mu = \frac{1}{\rho_{xx}ne}, \quad (2.6)$$

Čtyřbodová metoda vede obecně k přesnějšímu určení odporu, protože se při měření napětí nezapočítává odpor ohmických kontaktů.

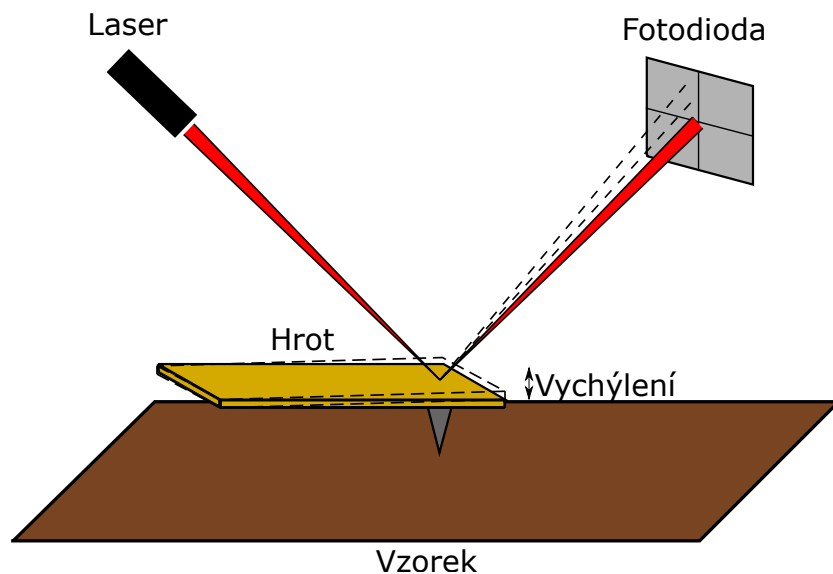
2.3. Metody AFM

Mikroskopie atomárních sil (AFM – z anglického atomic force microscopy) je metoda, která využívá k zobrazení topografie vzorku interakčních sil mezi blízkými atomy sondy a zkoumaného povrchu. K měření se využívá ostrého hrotu, který má v ideálním případě na špičce pouze 1 atom. Přiblíží-li se ostrý hrot ke vzorku, typicky na vzdálenost několika nanometrů, začnou mezi hrotem a vzorkem působit silné přitažlivé a odpudivé síly. Dominantní přitažlivou silou jsou van der Waalovy síly a nejvýznamnější odpudivou interakci způsobuje Pauliho vylučovací princip. Důsledkem současného působení těchto efektů vzniká rovnovážná poloha s minimem potenciální energie [18]. Rovnice popisující interakci dvou neutrálních atomů, kterou lze vhodně aproximovat potenciální energií systému hrot–vzorek, se nazývá Lennard-Jonesův potenciál:

$$U(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], \quad (2.7)$$

kde ϵ, σ jsou empirické konstanty a r je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem. Člen úměrný r^{-6} popisuje přitažlivé van der Waalovy síly a člen úměrný r^{-12} popisuje odpudivou interakci, která je důsledkem Pauliho vylučovacího principu.

Hrot AFM je připevněn k ohebnému raménku. V důsledku výše zmíněných sil dochází k vychýlení raménka. Vychýlení se měří pomocí laseru, jehož paprsek svítí na raménko a odráží se od něj směrem ke čtyřkvadrantové diodě. Podle intenzity signálu detekovaného na jednotlivých kvadrantech lze určit vychýlení raménka svisle i do stran. Měřicí sestavu AFM mikroskopu ilustruje obrázek 2.7.



Obrázek 2.7: Měřicí sestava AFM mikroskopu

2.3.1. Kontaktní mód

Při použití AFM v kontaktním módu se ohebné raménko s hrotem přitlačí do bezprostřední vzdálenosti ke vzorku. Následně se pohybuje buďto hrotem, nebo vzorkem tak, aby se zaznamenala informace z měřené plochy řádek po řádku. Měřicí soustava zaznamenává změny ohnutí rámenka v důsledku rozdílné topografie v jednotlivých oblastech vzorku.

Pro měření AFM v kontaktním módu se používají dva přístupy. V módu s konstantní silou udržuje měřicí soustava stálou přitlačnou sílu, kterou tlačí na raménko hrotu. Druhým přístupem je udržování konstantní vzdálenosti mezi hrotem a vzorkem. Při použití módu s konstantní silou je stálá síla monitorována pomocí zpětnovazební smyčky a udržována na konstantní hodnotě pomocí piezoelektrických krystalů, na kterých je raménko uchyceno. Pro režim konstantní vzdálenosti se měří výchylka hrotu pomocí čtyřdiody [19].

Výhodou kontaktního módu AFM je, že díky stálému kontaktu se vzorkem je možné ho využít k modifikaci povrchu vzorku. Také je možné v tomto módu měřit i parametry jako např. třecí síla na povrchu vzorku. Kontaktní mód je ale nutné používat opatrně, protože při špatném nastavení přitlačné síly může dojít k nechtěnému poškození vzorku nebo hrotu.

2.3.2. Semikontaktní mód

Semikontaktní mód AFM (také tapping mód nebo dotekový mód) je kombinací kontaktního módu a bezkontaktního módu. V tomto módu hrot vibruje nad vzorkem a ke kontaktu dochází pouze jednou za periodu vibrace. Raménko s hrotem je rozkmitáno pomocí piezoelektrického krystalu na stálou frekvenci blízkou rezonanční frekvenci sondy. Měření probíhá podobně jako u kontaktního módu, hrot rastruje po zkoumané oblasti vzorku. Při změnách na topografii vzorku dochází k odpovídajícím změnám v atomárních silách působících mezi hrotem a vzorkem. V důsledku těchto změn se mění frekvence nebo amplituda kmitání sondy. Pomocí zpětnovazební smyčky se přikládá kompenzační napětí na piezoelektrický krystal tak, aby se udržela přednastavená frekvence či amplituda. Přiložené napětí se zaznamenává a získává se z něj informace o topografii vzorku [18]. Pro semikontaktní (a bezkontaktní) AFM se typicky používají tužší hroty než pro kontaktní mód.

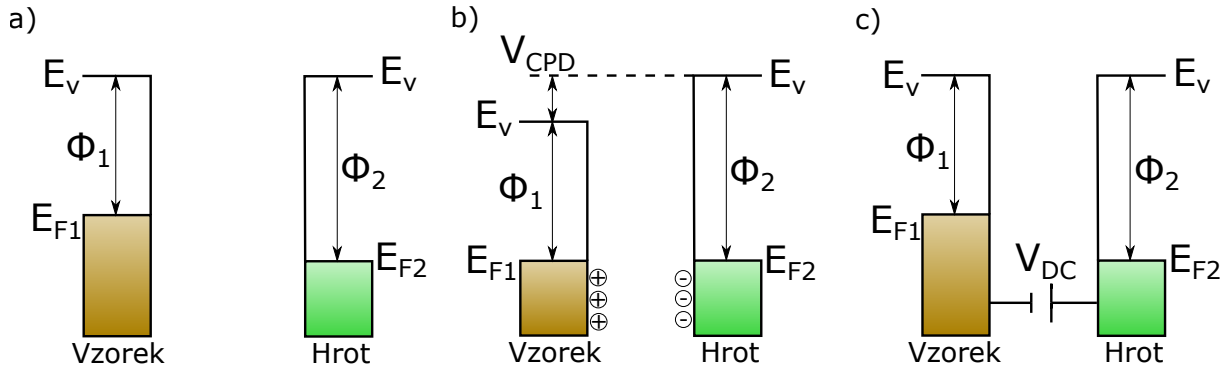
Tento mód umožňuje měřit vzorky s lepší přesností než bezkontaktní AFM a zároveň zmenšuje riziko poškození vzorku nebo hrotu. Semikontaktní mód také umožňuje měřit metodami jako např. KPFM.

2.3.3. Kelvinova silová mikroskopie

Kelvinova silová mikroskopie (KPFM) je technika používaná v semikontaktním módu AFM k určení lokálního povrchového potenciálu vzorku s rozlišením srovnatelným s běžným AFM. Když se přiblíží vodivý AFM hrot k vodivému vzorku z jiného materiálu, vytvoří se mezi nimi elektrická síla, protože mají jiné hodnoty Fermiho energie. Obrázek 2.9a) ukazuje energiové hladiny hrotu a vzorku ve vzdálenosti, která nedovoluje vodivý kontakt. Po jejich přiblížení se jejich Fermiho hladiny musí srovnat na stejnou úroveň. Rovnováhy je dosaženo přesunem nosičů náboje z materiálu s vyšší Fermiho energií do materiálu s nižší Fermiho energií. Na obrázku 2.9b) lze vidět, že po vyrovnaní Fermiho

2.4. AFM LITOGRAFIE

hladin dojde k vytvoření kontaktního rozdílu potenciálů V_{CPD} . Tento potenciálový rozdíl lze vynulovat přiložením napětí V_{DC} o stejné velikosti, ale s opačnou polaritou, mezi hrot a vzorek.



Obrázek 2.8: a) Vzorek a hrot nejsou ve vodivém kontaktu, b) Vodivý kontakt, Fermiho hladiny vzorku E_{F1} a hrotu E_{F2} jsou srovnané, c) stejnosměrné napětí V_{DC} vyrovnává hladiny energie vakua E_v . Φ_1 a Φ_2 jsou výstupní práce vzorku resp. hrotu.

Při běžném měření KPFM se kromě V_{DC} přikládá také střídavé napětí V_{AC} . Elektrická síla působící mezi hrotem a vzorkem je pak odvozena ze vztahu pro kondenzátor:

$$F(z, t) = \frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} [(V_{DC} - V_{CPD}) + V_{AC} \sin \omega t]^2, \quad (2.8)$$

kde C je kapacita mezi hrotem a vzorkem, V_{DC} je stejnosměrné napětí, V_{AC} je střídavé napětí a ω je frekvence střídavého napětí.

Tuto sílu je možné rozdělit do tří složek (konstatní, kmitající na frekvenci ω a 2ω), z nichž je pro KPFM relevantní pouze složka kmitající na frekvenci ω :

$$F_\omega = -\frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{DC} - V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t). \quad (2.9)$$

Využitím lock-in zesilovače lze izolovat působení síly F_ω . Protože je tato síla přímo úměrná rozdílu mezi V_{DC} a V_{CPD} , je možné signál zesilovače vynulovat vhodným nastavením V_{DC} pomocí zpětné vazby a získat tak mapu povrchového potenciálu vzorku [20].

Pokud je vzorek nevodivý, a tedy dochází k usazování náboje ve vzorku, projeví se povrchový náboj v členu V_{CPD} . Pokud je tedy nevodivý vzorek nabit kladně, je k vynulování síly F_ω potřeba menší napětí V_{DC} a potenciál nabitě oblasti se bude jevit jako vyšší (a naopak).

2.4. AFM litografie

Tato sekce se zabývá metodami, které využívají hrotu AFM k povrchovým úpravám vzorku. Uvedené metody využívají AFM v kontaktním módu. Výhodou AFM litografie je možnost vysoce lokalizované modifikace povrchu s rozměry srovnatelnými s rozlišením použitého atomárního mikroskopu.

2.4.1. Lokální anodická oxidace

Lokální anodická oxidace (LAO) využívá vodního menisku, který se přirozeně vytvoří mezi vzorkem a hrotem AFM, je-li tento systém v atmosféře obsahující molekuly H_2O . Jelikož je vzdálenost mezi hrotem a vzorkem v řádu nanometrů, způsobí i napětí v řádu jednotek voltů velmi silné elektrické pole v okolí špičky hrotu (řádově 10^9 – 10^{10} V/m. Toto pole je dostatečně silné, aby způsobilo rozpad molekul vody v menisku na kladné a záporné ionty. Při LAO je na hrot přivedeno záporné napětí. V důsledku toho jsou záporné ionty obsahující atomy kyslíku (OH^- , O^{2-}) urychlovány směrem ke vzorku. Při dopadu na vzorek pak může docházet k chemické reakci, která má za následek tvorbu oxidů na povrchu vzorku [22].

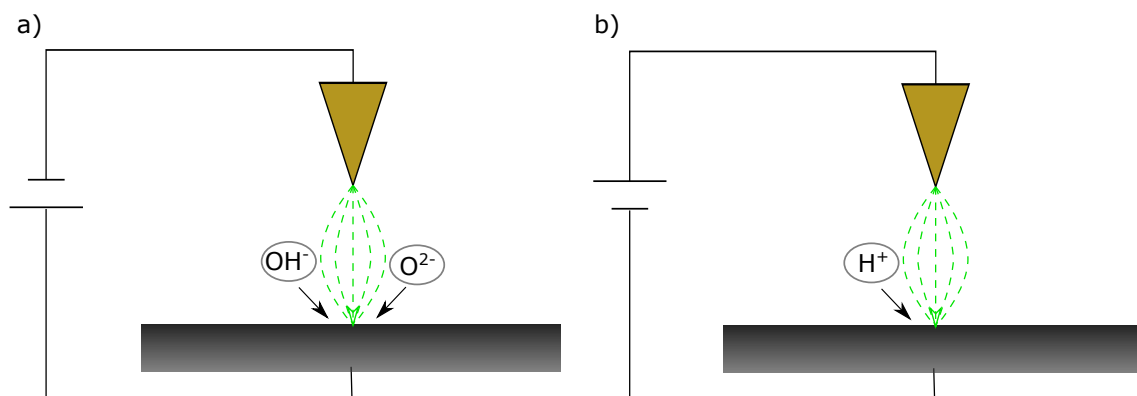
Pomocí LAO je možné vytvořit lokalizovanou nevodivou vrstvu na vzorku. LAO tedy představuje nástroj, kterým je možné lokálně a poměrně přesně modifikovat elektronické vlastnosti vzorku. Další výhodou je, že je možné využít stejnou soustavu k přípravě i k pozorování vzorku.

Nevýhody LAO jsou nutnost využití elektricky vodivých hrotů (např. křemíkový hrot pokrytý vrstvou zlata) a znečištění hrotu během přípravy z důvodu urychlování opačně nabitých iontů směrem ke hrotu.

2.4.2. Lokální katodická hydrogenace

Lokální katodická hydrogenace (LCH z anglického local cathodic hydrogenation) je technika velmi podobná LAO. Princip LCH spočívá ve využití vodního menisku vystaveného silnému lokálnímu elektrickému poli. Na AFM hrot je při použití LCH přivedeno kladné elektrické napětí, které způsobí, že se po rozpadu molekul vody směrem ke vzorku urychlí kladné vodíkové ionty (H^+). Vodíkové ionty mohou reagovat s některými vzorky a tedy vytvářet lokalizované hydrogenované oblasti [23].

Výhodou LCH je, že ji lze provést stejnou experimentální sestavou jako LAO, pouze obrácením polarity napětí přivedeného na vzorek. Z tohoto důvodu jsou výhody a nevýhody obou těchto metod stejné.



Obrázek 2.9: a) Schéma lokální anodické oxidace, b) Schéma lokální katodické hydrogenace.

2.4.3. Mechanická litografie

Mechanická litografie je metoda využívající AFM hrotu v kontaktním módu k lokální modifikaci povrchu. Její podstatou je aplikování značně vyšší přitlačné síly na hrot, než při měření topografie pomocí AFM. Přitlačený hrot se zaryje do povrchu vzorku a při postupném rastrování odstraní několik atomárních vrstev z povrchu vzorku. Tímto postupem se vytvoří lokalizovaná oblast, ve které jsou odhaleny nižší atomární vrstvy vzorku, případně substrát. Zároveň má tato oblast topografický skok o výšce odpovídající počtu odstraněných vrstev.

Tato technika umožňuje mechanickou úpravu vzorku s rozlišením podobným rozlišení atomárního mikroskopu. Nevýhodou této metody je nutnost použití velmi tuhých hrotů (např. diamantové hroty), aby se hrot nepoškodil v průběhu skenování.

3. Rešerše

3.1. AFM litografie grafenu

3.1.1. Lokální anodická oxidace

Lokální anodická oxidace grafenu je technika, která byla poměrně dobře prozkoumána. Hlavními parametry, které ovlivňují tvorbu oxidovaných oblastí jsou způsob výroby grafenu, počet vrstev grafenového vzorku, rychlost pohybu AFM hrotu, napětí použité pro oxidaci, vlhkost okolního prostředí a přítlačná síla na hrotu.

Příprava grafenu

K přípravě grafenu se užívá vícero metod. Každá metoda se skládá z jiných kroků, které mohou modifikovat vlastnosti výsledné grafenové struktury. Příčiny modifikací mohou být například dotování látkami použitými během přípravy, odlišné substráty nebo tvorba poruch krystalové mřížky při růstu [24].

Často používanými typy grafenu k LAO experimentům jsou grafen připravený mechanickou exfoliací z grafitu [25], grafen připravený depozicí z plynné fáze (CVD - z anglického chemical vapor deposition) [22] a grafen vytvořený pomocí termální dekompozice SiC [26]. Exfoliovaný a CVD grafen jsou poměrně podobné, protože jsou běžně přenášeny na Si substrát s 300 nm vrstvou SiO₂, ale SiC grafen roste přímo z krystalu SiC a tedy je mezi grafenem a SiC přechodová vrstva, která ovlivňuje vlastnosti vzorku. Z dřívějších experimentů bylo zjištěno, že SiC grafen je náchylnější k poškození při oxidaci, a to jak mechanicky, tak zvýšeným oxidačním napětím [27].

Počet grafenových vrstev

Výsledky lokální anodické oxidace lze nejnázorněji pozorovat na jediné vrstvě grafenu. LAO vytváří na monovrstvě grafenu příkopovou strukturu s vyvýšeninami na okrajích. Tvorba příkopu, tedy topografického snížení vzorku, je způsobena oxidací grafenových atomů na těkavé oxidy uhlíku, což vede k uvolnění části těchto atomů ze vzorku. Vyvýšeniny, které ohraničují tyto příkopy, jsou způsobeny částečnou oxidací grafenu a současným zabudováním kyslíkových částic do okolní krystalové mřížky grafenu [28]. Zároveň také může dojít k pokřivení vrstvy způsobenému přechodem mezi grafenem a oxidovaným grafenem. Pro dvě a více vrstev dochází k rychlému utlumení procesu tvorby vyvýšenin. Pro vyšší počty vrstev klesá výška vyvýšenin a při přechodu ke grafitu je změna topografie minimální [22].

Rychlost pohybu hrotu

Rychlost pohybu hrotu určuje, jak dlouho se bude hrot nacházet na dané oblasti vzorku a tedy jak dlouho bude oxidační reakce probíhat. Z tohoto důvodu vyšší rychlost pohybu hrotu vede k užším oxidovaným strukturám a nižší rychlost k širším strukturám. Tento efekt umožňuje zvýšení přesnosti AFM litografie. Zvýšením rychlosti hrotu z 0,1 $\mu\text{m/s}$ na 10 $\mu\text{m/s}$ při napětí hrotu 10 V dojde ke snížení šířky oxidované struktury z 82 nm na 61 nm při vrcholovém poloměru hrotu 20 nm [23].

3.1. AFM LITOGRAFIE GRAFENU

Oxidační napětí

Oxidační napětí má výrazný vliv na parametry vytvořené struktury. Napětí přiložené mezi hrot a vzorek určuje velikost elektrického pole, které mezi nimi působí. Molekuly vody zachycené v menisku mezi hrotem a vzorkem potřebují jistou minimální hodnotu velikosti pole, aby došlo k jejich rozpadu na ionty. Minimální hodnota napětí, při které LAO proběhne, závisí na ostatních parametrech experimentu [29]. Při zvyšování velikosti napětí dochází k větší oxidaci grafenu, ale tento efekt není lineární a pro vyšší hodnoty napětí dochází k ustálení z důvodu saturace [27].

Vlhkost prostředí

S vyšší vlhkostí okolního prostředí se zvyšuje počet molekul vody v menisku mezi hrotem a vzorkem a je tedy potenciálně více iontů použitelných k oxidaci. Z tohoto důvodu dochází k větší oxidaci grafenu za vyšší vlhkosti vzduchu. Při provádění LAO za nízké vlhkosti se může stát, že bude oxidace proveditelná pouze pokud se s ní začne od okraje vzorku. Okraje vzorku se snáze oxidují, protože mají vazby s volnými konci, které jsou náchylnější k reakcím [23]. Změna menisku způsobená relativní vlhkostí má také vliv na rozlišení LAO. Pro nižší vlhkosti je meniskus nestabilní a dochází tedy i k nestabilitě tvorby oxidovaných oblastí.

Přítlačná síla na hrotu

Přítlačná síla přiložená na hrot AFM je parametr, který výrazně ovlivňuje měření mikroskopem atomárních sil, obzvláště v kontaktním módu. U LAO se efekt přítlačné síly projeví velmi výrazně. Pro LAO na grafenu připraveném mechanickou exfoliací způsobuje vyšší přítlačná síla tvorbu příkopů a nižší přítlačná síla naopak vyvýšeniny. Vyvýšeniny vytvořené tímto způsobem mají výšku v jednotkách nm a jsou užší než příkopy vytvořené stejným oxidačním napětím [28]. Rozdíl mezi složením příkopů a vyvýšenin je uveden v sekci 3.1.1.

3.1.2. Lokální katodická hydrogenace

Na rozdíl od oxidace je hydrogenace pomocí hrotu AFM poměrně málo prozkoumaná metoda. Nicméně faktory, které ovlivňují tvorbu hydrogenované oblasti, jsou kvůli podobnosti obou metod stejné jako u LAO.

Grafen je přirozeně poměrně nereaktivní, protože má velmi elektronicky homogenní povrch. Symetrie tohoto povrchu musí být narušena, aby došlo k reakci. Běžně používané metody k vytvoření hydrogenovaného grafenu vyžadují, aby byl aktivován vodík (např. hydrogenace plazmou) nebo uhlík (např. hydrogenace chemickou redukcí) [30]. LCH využívá aktivovaného vodíku z molekul vody okolní atmosféry. Vzhledem k tomu, že C-H vazba v hydrogenovaném grafenu je nepolární, očekávalo se, že vodík nebude grafen výrazněji dotovat, ale bylo zjištěno, že hydrogenovaný grafen je n-dotovaný a je-li na něm adsorbována voda dochází k p-dotování [31].

Substrát

Volba substrátu pro grafen určený k hydrogenaci má výrazný efekt. Substrát může grafen učinit méně či více reaktivním. Obecně vysoce elektronicky homogenní substráty,

tedy substráty s podobnými elektronickými vlastnostmi po celém povrchu, jako např. kovy, narušují symetrii grafenu méně a vedou k nižší reaktivitě, zatímco elektronicky heterogenní substráty jako např. oxidy kovů, mohou vést k tvorbě více či méně nabitých oblastí. Tyto oblasti naruší elektronickou homogenitu grafenu a učiní ho náchylnějším k reakci [30].

Počet grafenových vrstev

LCH i LAO jsou metody, které ovlivňují povrch vzorku. Z tohoto důvodu je hydrogenace nejsilnější pro monovrstvu grafenu. Pro vzorky s vyšším počtem vrstev se LCH projevuje hlavně na povrchové vrstvě a do hloubky tolik neproniká. Hydrogenovaný grafen je méně stabilní struktura než čistý grafen. Hydrogenaci lze zvrátit zahříváním vzorku a v některých případech dochází k samovolné dehydrogenaci [32]. Dehydrogenace je snazší u monovrstvy grafenu a bylo zjištěno, že již dvouvrstva hydrogenovaného grafenu je až 10krát stabilnější [30].

Rychlost hydrogenace

Zvýšením rychlosti pohybu AFM hrotu při LCH se sníží šířka vytvořených struktur. Příčina tohoto efektu je stejná jako pro LAO, totiž že vyšší rychlost znamená kratší dobu, kterou hrot stráví nad oblastí hydrogenace [23].

Hydrogenační napětí

Zvýšením napětí přiloženého mezi hrot a vzorek dojde k nárůstu šířky hydrogenovaných struktur. Pro exfoliovaný grafen bylo zjištěno, že zvýšením hydrogenačního napětí ze 6 V na 10 V se zvýší šířka hydrogenovaných oblastí ze 107 nm na 125 nm [23]. Podobně jako pro LAO bylo i pro hydrogenaci vypořádováno minimální napětí nutné k provedení LCH. Pro exfoliovaný grafen byla hodnota tohoto napětí určena na 6 V [23], naproti tomu experimenty provedené na CVD grafenu a grafenu připraveném termální dekompozicí SiC byly zaznamenány změny vzorku už za nižších napětí [27].

3.1.3. Mechanická litografie

Pomocí mechanické litografie je možné tvořit vrypy do vzorku s rozlišením srovnatelným s rozlišením AFM. Parametry těchto vrypů jsou ovlivňovány několika faktory.

Tuhost hrotu

Síla, kterou tlačí hrot AFM použitý pro litografie na vzorek, je přímo úměrná tuhosti tohoto hrotu podle Hookova zákona. Bylo zjištěno, že bezkontaktní křemíkové AFM hroty pokryté zlatou vrstvou vyvíjejí při své tuhosti 11,7 N/m dostatečnou sílu k mechanickému narušení SiC grafenu už pro malé přitlačné síly. Tyto stejné hroty však pro podobnou hodnotu přitlačné síly nepoškodily CVD grafen [27].

Přítlačná síla

Zvýšením přítlačné síly na hrot se zvýší šířka vrypů vytvořených mechanickou litografií. Bylo zjištěno, že závislost mezi šířkou vrypů a přítlačnou silou je lineární. K tomuto

3.2. VÝSTUPNÍ PRÁCE

experimentu byly použity hroty vyrobené z Si_3N_4 s vrcholovým poloměrem hrotu 30 nm [33].

Rychlost litografie

Pro vyšší rychlosti pohybu AFM hrotu při litografii dochází ke snížení hloubky vrypů. Tento efekt je analogický s výše uvedenými metodami AFM litografie, protože zvýšením rychlosti se v každém případě dosáhlo úpravy menší oblasti vzorku. Rozdíl, způsobený měnící se rychlostí hrotu, mezi hloubkou vrypů vytvořených mechanickou litografií za různých rychlostí je zhruba stejný nezávisle na přitlačné síle přiložené na hrot. Tento experiment byl proveden na vzorku s více než jednou vrstvou grafenu, aby byla zajištěna hloubková homogenita vzorku [34].

3.2. Výstupní práce

Výstupní práce výrazně ovlivňuje výsledky měření KPFM. Po oxidaci a hydrogenaci se v grafenu otevře zakázaný pás a dojde ke změně výstupní práce.

3.2.1. Čistý grafen

Pomocí *ab initio* DFT výpočtů byla určena výstupní práce grafenu na 4,2 eV [16]. Tento výpočet byl proveden pro dokonalou izolovanou vrstvu grafenu ve vakuu. Substrát, na kterém je grafen položen, ovlivní jeho výstupní práci. Výstupní práce CVD grafenu na různých substrátech byla určena na 4,7-4,9 eV [35]. Tyto hodnoty jsou o něco menší než pro grafit, u kterého byla teoreticky spočtena hodnota výstupní práce 4,7 eV [36] a naměřena hodnota 5 eV [37].

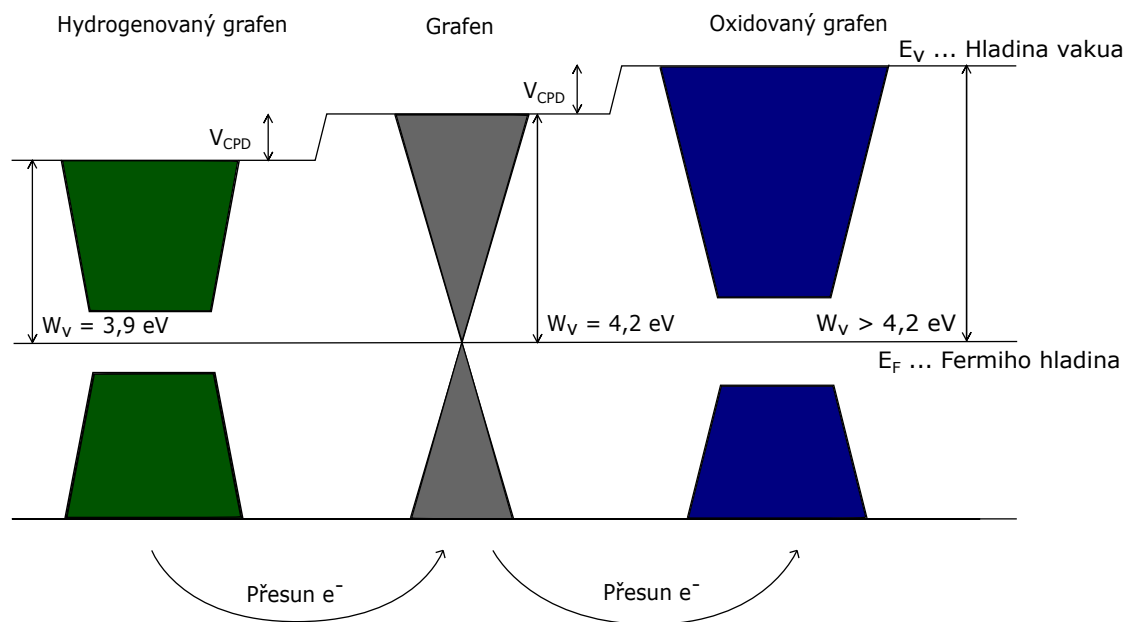
3.2.2. Oxidovaný grafen

Výstupní práce oxidovaného grafenu je vyšší než pro čistý grafen. O kolik vyšší je, závisí na míře oxidace a na zastoupení jednotlivých kyslíkatých struktur. Nejvíce zvýší výstupní práci karbonylové skupiny, které při koncentraci 20% způsobí nárůst výstupní práce na 6,6 eV. Epoxy skupiny způsobí při 20% koncentraci zvýšení výstupní práce na 5,6 eV. Nejméně zvýší hodnotu výstupní práce alkoholové skupiny, které při koncentraci 20% zvýší výstupní práci na 5,1 eV [16].

3.2.3. Hydrogenovaný grafen

Hydrogenovaný grafen má nižší výstupní práci než čistý grafen. Velikost zakázaného pásu pro hydrogenovaný grafen byla teoreticky určena na 3,5 eV pro židličkovou konformaci a 3,7 eV pro vaničkovou konformaci [17]. KPFM měřením byla hodnota výstupní práce grafenu hydrogenovaného vodíkovou plazmou určena na 3,9 eV [38].

Jelikož má hydrogenovaný grafen nejmenší výstupní práci, budou se z něj přesouvat elektrony do čistého grafenu. Podobně se budou elektrony z čistého grafenu přesouvat do oxidovaného grafenu. Tento efekt má za následek, že při měření KPFM se vůči čistému grafenu jeví hydrogenovaný grafen jako kladně nabitý a oxidovaný grafen jako záporně nabitý.



Obrázek 3.1: Vzájemné porovnání velikostí výstupních prací hydrogenovaného, čistého a oxidovaného grafenu po vyrovnání Fermiho hladiny. Šipky ukazují směr přesunu elektronů.

3.3. Odpor grafenu

Z teorie vyplývá, že v dokonalé monovrstvě grafenu se nosiče náboje pohybují Fermiho rychlostí v řádech 10^6 m/s . Reálné vzorky se však od dokonalé vrstvy značně liší. Kvůli způsobu přípravy, dotování, nedokonalostem krystalové mřížky, apod. má reálný vzorek odlišné vlastnosti. Jednou z vlastností, která se liší podle použitého vzorku, je odpor. Jelikož je grafen 2D struktura, uvádí se pro něj tzv. sheet resistivity, neboli odpor na čtverec materiálu.

Kromě výše uvedených faktorů se vlastnosti grafenu dají výrazně změnit chemickou modifikací jeho struktury. Oxidace i hydrogenace přirozeně způsobí změnu odporu grafenu, ale do jaké míry, to závisí na způsobu a podmínkách jejich provedení.

Nakonec i přesto, že odstranění grafenu z některých oblastí vzorku by nemělo přímo ovlivnit vlastnosti zbývajících monovrstev, dojde při úpravě mechanickou litografií k výrazné změně celkových vlastností vzorku.

3.3.1. Odpor čistého grafenu

Způsob přípravy

Způsob, jakým je grafen připraven, má vliv na počet defektů v mřížce, dotování během výroby nebo na usazeniny na grafenové vrstvě. Vliv má také zvolený substrát, na kterém je grafen položen. Všechny tyto i další faktory mohou mít vliv na konečnou hodnotu odporu grafenu.

Grafen vytvořený termální dekompozicí SiC je výrazně ovlivněn přechodovou vrstvou, která se vytvoří mezi objemovým krystalem SiC a uhlíkovou monovrstvou. Tato přechodová vrstva se může vytvořit tak, že vrstva nacházející se bezprostředně pod grafenem

3.3. ODPOR GRAFENU

bude terminována buď Si nebo C. Bylo zjištěno, že grafen ležící na vrstvě ukončené Si má výrazně vyšší odpor než grafen ležící na vrstvě ukončené C. Transportní měření ukázala, že grafen na Si terminovaném SiC má odpor zhruba 1500-2200 Ω/sq a grafen na C terminovaném SiC má odpor mezi 100 až 300 Ω/sq [39, 40].

Grafen vytvořený metodou CVD na měděné fólii a následně přenesený na substrát, vykazuje odpor zhruba 100-300 Ω/sq , přičemž nejmenší odpor vykazovaly vzorky přenesené pomocí PMMA (polymethylmethakrylát) [41].

Dotování

Jednou z možností, jak snížit odpor grafenové struktury, je dotování. Zabudováním atomů s větším počtem valenčních elektronů do grafenové krystalické mřížky se zvýší koncentrace nosičů náboje, což má za následek zvýšení vodivosti a tedy snížení odporu. Pro CVD grafen dotovaný 63% HNO_3 po 5 min došlo k P-dotování, které mělo za následek snížení odporu asi o 250 Ω/sq [41]. Při dotování CVD grafenu pomocí AuCl_3 bylo dosaženo poklesu až o 300 Ω/sq [42].

Hradlové napětí

Přiložením hradlového napětí na grafen lze dosáhnout stejného efektu jako při dotování. Vychýlením Fermiho hladiny grafenu hradlovým napětím se zvýší koncentrace děr nebo elektronů v závislosti na polaritě napětí. To má za následek snížení odporu pro nenulová hradlová napětí. Takto vznikají typické závislosti odporu na hradlovém napětí, které mají maximum odporu v nule a klesají pro vyšší velikost hradlového napětí. Grafen v atmosférických podmínkách je ovlivněn molekulami vzduchu, a proto není maximum odporu přesně v nule. Pomocí hradlového napětí přiloženého zespodu bylo dosaženo snížení odporu mechanicky exfoliovaného grafenu z 7000 Ω/sq na 1000 Ω/sq pro hodnoty hradlového napětí -30 V a 50 V (maximum odporu bylo v 10 V). Pro stejný vzorek bylo použitím horního hradla dosaženo snížení odporu o zhruba 4000 Ω/sq už pro hradlové napětí ± 3 V [43].

Podobný experiment pro CVD grafen na SiO_2/Si substrátu nakontaktovaném Au kontakty ukázal snížení odporu o zhruba 4000 Ω/sq při změně hradlového napětí o 150 V [44].

Je-li na grafenovou strukturu přiváděno napětí, může po delším časovém úseku dojít k nabíjení okolního substrátu. Usazený náboj může sloužit jako zdroj bočního hradlového napětí. Pro grafen vytvořený mechanickou exfoliací došlo pomocí změny bočního hradlového napětí o 0,5 V ke snížení odporu ze 100 k Ω na 60 k Ω . Pro srovnání ke stejné změně odporu bylo za použití spodního hradla potřeba hradlového napětí 10 V [4].

3.3.2. Odpor oxidovaného grafenu

Dokonalý oxidovaný grafen je nevodič, a tedy je jeho odpor mnohonásobně vyšší než u čistého grafenu. Pro reálný vzorek však často dochází pouze k částečné oxidaci. Částečná oxidace vede ke zvýšení odporu grafenu, které je sice velké, ale přesto měřitelné a lze jej tedy srovnávat s odporem čistého grafenu.

Chemická oxidace

Oxidovaný grafen připravený chemickou reakcí grafitu s KMnO_4 , NaNO_3 a H_2SO_4 (tzv. Hummersovou metodou) vykazuje za pokojové teploty odpor v řádu desítek $\text{M}\Omega$ a pro teplotu 50 K až v řádu desítek $\text{G}\Omega$. I přes tuto výraznou změnu vlastností vykazuje tento vzorek podobnou reakci na hradlové napětí jako čistý grafen. Pro hradlové napětí 40 V došlo u tohoto vzorku ke snížení odporu zhruba o jeden řád [47].

Oxidace metodou LAO

Pro vzorky připravené pomocí LAO je míra oxidace úměrná oxidačnímu napětí mezi hrotem a vzorkem. Tento efekt byl zkoumán pro grafenovou strukturu přerušenu 50 nm širokou lokálně oxidovanou vrstvou. Před oxidací měl tento vzorek odpor kolem 5 $\text{k}\Omega$. Po oxidaci napětím 5,5 V při rychlosti hrotu 50 nm/s se odpor struktury zvýšil na 7 $\text{k}\Omega$, ale tato struktura stále vykazovala závislost odporu na hradlovém napětí typickou pro čistý grafen. Oproti čistému vzorku byl však tento efekt o něco slabší. Po oxidaci 6 V napětím vzrostl odpor struktury na 10 $\text{k}\Omega$ a závislost odporu na hradlovém napětí se stala velmi slabou. Od oxidačního napětí 7 V dochází k úplnému přerušení struktury a struktura se stává nevodivou [29].

3.3.3. Odpor hydrogenovaného grafenu

Při přípravě hydrogenovaného grafenu dochází k reakci vodíkových iontů s grafenovou monovrstvou. Navázání atomů na grafen způsobí deformaci krystalové mřížky grafenu. Deformace mřížky sníží střední volnou dráhu nosičů náboje, a z tohoto důvodu má hydrogenovaný grafen vždy vyšší odpor než čistý grafen. Pro grafenové vzorky, které jsou položené na substrátu je vždy přístupná pouze horní strana. Jsou-li všechny navázané vodíky na stejné straně grafenu, dojde mezi nimi k odpudivé interakci, která způsobí ještě větší odchýlení od původní grafenové struktury, čímž se dříve zmíněný efekt umocňuje.

Doba hydrogenace

Nejpoužívanější metodou přípravy hydrogenovaného grafenu je vystavení vodíkové plazmě. Platí, že čím déle je grafen vystaven plazmě, tím více je hydrogenován. Grafen vytvořený pomocí mechanické exfoliace položený na SiO_2/Si substrátu prokázal po ošetření vodíkovou plazmou po 5 s nárůst makroskopického odporu z 5 $\text{k}\Omega$ na 10 $\text{k}\Omega$. Pro ošetření 10 s, resp. 15 s došlo k nárůstu makroskopického odporu na 15 $\text{k}\Omega$, resp. 20 $\text{k}\Omega$ [45]. Experimenty prováděné v delším časovém úseku vykázaly nárůst odporu z řádu jednotek $\text{k}\Omega$ pro čistý grafen na stovky $\text{k}\Omega$ po 30 min hydrogenace a na $\text{M}\Omega$ po 100 min hydrogenace [46].

Hradlové napětí

Hydrogenovaný grafen lze díky tomu, že má podobnou pásovou strukturu jako čistý grafen, také dotovat hradlovým napětím. Odezva hydrogenovaného grafenu na hradlové napětí je podobná jako pro dotovaný grafen. Pro grafen hydrogenovaný plazmou uvedený výše došlo při změně hradlového napětí o 25 V ke snížení odporu o 5 $\text{k}\Omega$ a to pro grafen hydrogenovaný po 5, 10 i 15 sekund [45].

3.3.4. Odpor přerušného grafenu

Pomocí mechanické litografie lze elektronické vlastnosti grafenového vzorku ovlivnit dvěma způsoby. Lze takto odstranit pouze tolik materiálu, aby došlo ke zmenšení šířky grafenové struktury, nebo lze grafen přerušit úplně a vytvořit tak dvě grafenové struktury oddělené úzkou nevodivou mezerou.

Zmenšení rozměrů

Zmenšením šířky vodivého grafenového kanálu dochází ke zvýšení celkového odporu struktury, protože odpor klesá se šířkou vodiče. Pro velmi zúžené monovrstvy grafenu dochází také k projevení některých charakteristik kvazi-1D materiálů jako např. otevření zakázaného pásu. Mechanicky exfoliovaný grafen byl litograficky upraven do úzkých proužků o stejných délkách s různými šířkami. Závislost mezi šířkou a odporem se ukázala víceméně lineární. Pro šířku struktury 15 nm byl naměřen odpor zhruba 11 k Ω , zatímco pro strukturu širokou 90 nm byla hodnota odporu 200 k Ω [48].

Přerušení

Po úplném mechanickém odstranění části grafenové vrstvy by se dalo očekávat, že dojde k nevodivému přerušení vrstvy a odpor naroste k nekonečnu. Dřívejší experimenty však prokázaly, že se náboj může i přesto šířit z důvodu přítomnosti molekul vody v okolí vzorku. Molekuly vody se usadí na SiO₂ substrátu v přerušené oblasti a vytvoří vodivý spoj. Odpor takovéto struktury je sice řádově výrazně vyšší než odpor grafenu, ale přesto dochází k šíření náboje přerušnou oblastí. Bylo zjištěno, že oblast SiO₂ široká 2 μm , přes kterou se šíří náboj z nabitě zlaté elektrody do druhé uzemněné zlaté elektrody, má za pokojové vlhkosti (40%) odpor $1,2 \cdot 10^{14} \Omega$. Tyto data jsou získána pro nepoškozený SiO₂ povrch, ale při mechanické litografii dochází k poškození povrchu. Stejný experiment byl proveden pro SiO₂ strukturu, na které byla provedena ML a její odpor takto narostl na $7,9 \cdot 10^{14} \Omega$ [49].

3.4. Vlhkost

Při zvýšení vlhkosti v okolí grafenu dochází k adsorpci molekul vody na jeho povrch, při snížení vlhkosti dochází naopak k desorpci. Protože všechny atomy tvořící grafen jsou zároveň povrchovými atomy, je grafen velmi citlivý na adsorbované částice a je teoreticky možné rozeznat dopad až jedné molekuly H_2O . Dopad molekul vody má za následek dotování grafenu děrami a zároveň i snížení odporu.

3.4.1. Odpor

Jako p-dopant způsobuje voda snížení odporu grafenu a rozšíření křivky závislosti odporu na hradlovém napětí. Bylo zjištěno, že při vystavení mechanicky exfoliovaného grafenu vodním parám s koncentrací 1 ppm dochází k postupnému poklesu rezistivity až asi o 1% původní hodnoty po 500 s [50]. Měření provedená na CVD grafenu na SiO_2/Si substrátu ukazují postupný pokles odporu z původní hodnoty při 20% vlhkosti o $8 \cdot 10^{-3}\%$ při vlhkosti 80% [6].

3.4.2. Šíření náboje

Šíření náboje po povrchu SiO_2 vrstvy na Si substrátu, který je nejčastěji používán pro grafen, je výrazně ovlivněno relativní vlhkostí. Šíření náboje je popsáno rovnicí difúze:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C, \quad (3.1)$$

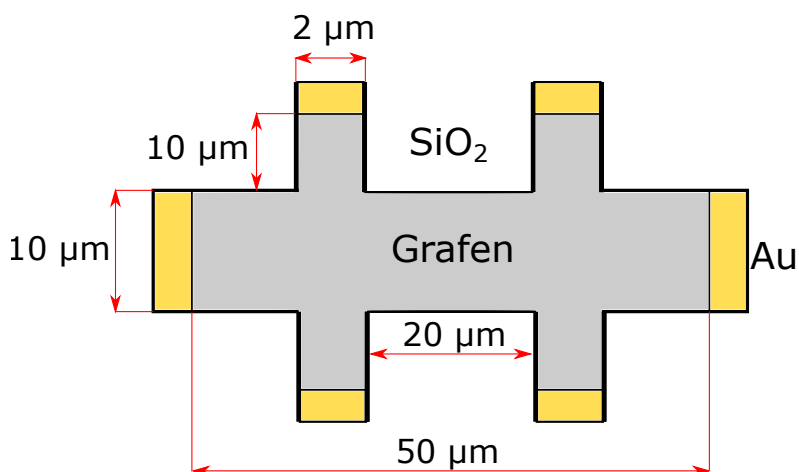
kde C je koncentrace difundující látky (v tomto případě náboje) a D je difúzní koeficient.

Vliv vlhkosti na šíření náboje je zahrnut v hodnotě difúzního koeficientu. Experimenty pro substrát pokrytý 400 nm tlustou vrstvou SiO_2 určily difúzní koeficient pro tento vzorek na $0,7 \text{ nm}^2/\text{s}$ [51]. Experiment pro dříve zmíněnou strukturu zlatých kontaktů oddělených $2 \mu\text{m}$ vrstvou SiO_2 na Si substrátu určily hodnotu difúzního koeficientu v závislosti na relativní vlhkosti. Pro vlhkost 15% a méně nabývala hodnota D méně než $1000 \text{ nm}^2/\text{s}$, ale pro pokojovou vlhkost (40%) byla určena hodnota asi $8000 \text{ nm}^2/\text{s}$ a pro 60% až kolem $15000 \text{ nm}^2/\text{s}$. Je tedy zřejmé, že relativní vlhkost má na šíření náboje zcela zásadní vliv [49].

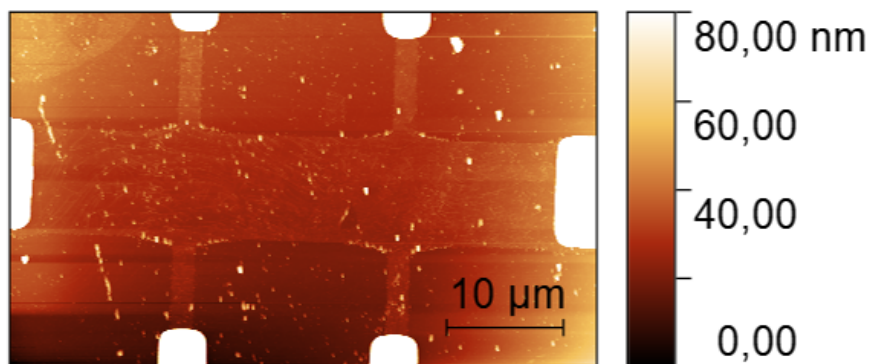
4. Experimentální část

4.1. Hallova struktura

Pro experimenty v této práci byly použity grafenové Hallovy struktury na Si substrátu pokrytém 285 nm tlustou vrstvou SiO_2 . Nejprve byla na substrát nanесena vrstva rezistu, na které byla provedena pozitivní litografie. Poté byla nadeponována vrstva Ti/Au a proveden lift-off, čímž byly vytvořeny ohmické kontakty. Na takto připravenou strukturu byla přenesena monovrstva grafenu vytvořená metodou CVD. Následně byla negativní litografií vytvořena maska tvaru Hallovy struktury a okolní grafen byl odleptán pomocí reaktivního iontového leptání. Nakonec byl negativní rezist odstraněn, čímž vznikla grafenová Hallova struktura kontaktovaná zlatými elektrodami. Vzorky byly připraveny a poskytnuty Ing. Vojtěchem Švarcem.



Obrázek 4.1: Schéma rozměrů Hallovy struktury.

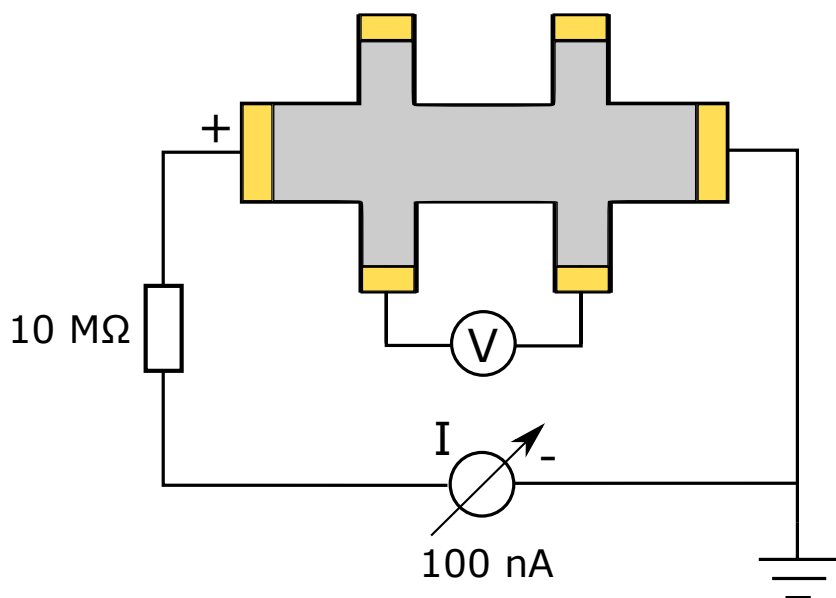


Obrázek 4.2: AFM topografie Hallovy struktury.

4.2. Experimentální sestava

Charakterizace vzorků pomocí AFM a KPFM měření byla prováděna na mikroskopu NT-MDT Ntegra Prima. K měření byly použity bezkontaktní hroty NSG10/AU o tuhosti 11,7 N/m s rezonanční frekvencí v rozsahu 140-390 kHz.

Elektronické zapojení vzorku je znázorněno na obrázku 4.3.



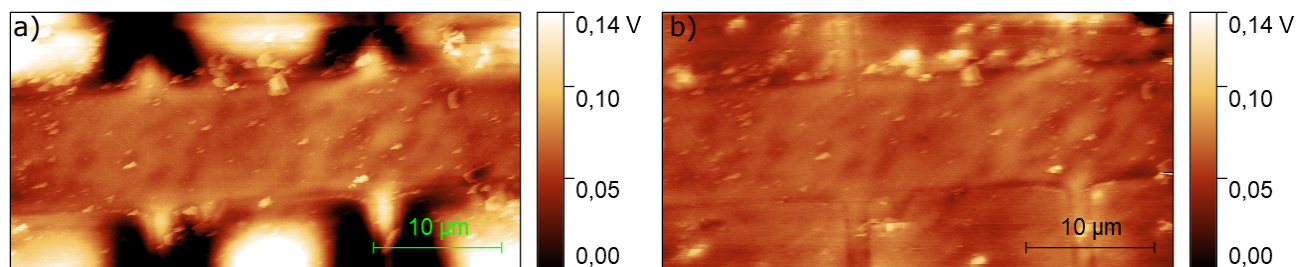
Obrázek 4.3: Schéma zapojení Hallové struktury.

Zapojení se skládá z proudového zdroje na hlavním podélném kanálu a nanovoltmetru mezi dvěma bočními elektrodami. Proud je poskytován proudovým zdrojem Keithley 6221. Tento zdroj byl vybrán, protože Hallova struktura se může snadno poškodit elektrickými výboji a tento zdroj poměrně kvalitně drží nastavenou hodnotu. Na levý hlavní kanál Hallové struktury je přiváděno 100 nA přes 10 MΩ odpor. Vysoký odpor byl zvolen, aby zamezil prudkým výkyvům v přiváděném napětí a aby tak vytvořil další vrstvu ochrany Hallové struktury. Mezi vedlejší elektrody je připojen nanovoltmetr Keithley 2182A, který měří rozdíl napětí ve střední části Hallové struktury. Z odečteného napětí lze snadno získat odpor Hallové struktury. Na spodní část substrátu je přivedena elektroda, která je připojena k napěťovému zdroji Keithley 6517B. Tento zdroj slouží k nastavování hradlového napětí. V průběhu dále uvedených experimentů bylo hradlové napětí nastaveno na 0 V.

K ovládání relativní vlhkosti byla použita environmentální komora s vlhkostním a teplotním senzorem. K regulaci se používá tlakové láhve plněné dusíkem. Dusík je hnán přes přepouštěcí ventil k regulačnímu ventilu, který je ovládán systémem Arduino. Podle toho, má-li systém vlhkost snížit nebo zvýšit, je dusík dále směřován přímo do komory, resp. přes nádobu s vodou do komory. Systém Arduino ovládá regulační ventil, který se otevírá a zavírá podle potřeby. Pomocí zpětné vazby je možné takto regulovat relativní vlhkost v komoře přes PID regulátor s přesností $\pm 2\%$.

4.3. Čistá Hallova struktura

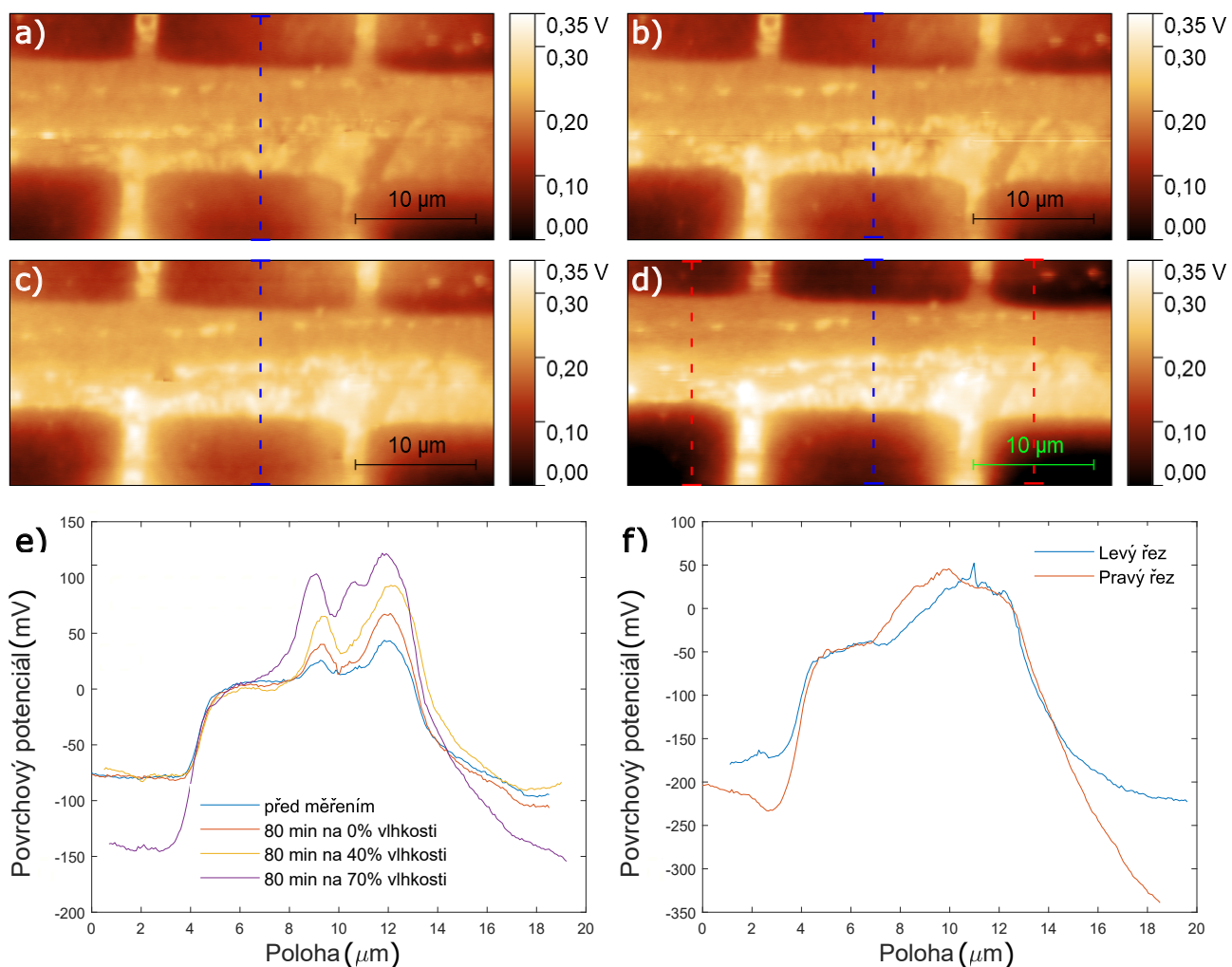
Pro provedení experimentu na Hallově struktuře z čistého grafenu je nutné nejprve odstranit jakýkoliv náboj, který se mohl dříve usadit v substrátu (viz obrázek 4.4). Za tímto účelem je třeba uzemnit hlavní kanál Hallovy struktury a nastavit hradlové napětí na 0 V. Pro takto uzemněný vzorek se pomocí environmentální komory nastaví vysoká hodnota relativní vlhkosti. Při velké vlhkosti se náboj může rychleji přesouvat po povrchu SiO_2 , a protože je celý vzorek uzemněný, dojde k jeho vymizení. Poté je nutné nastavit relativní vlhkost na nízkou hodnotu, aby se molekuly vody adsorbované na povrch vzorku při vybíjení desorbovaly. Pro experimenty použité v této práci byla nejprve nastavena relativní vlhkost 70 % na 20 min a následně vlhkost 0 % na 20 min před začátkem každého měření.



Obrázek 4.4: Srovnání KPFM Hallovy struktury: a) před vybíjením, b) po vybíjení. $I = 0$ A, $U_G = 0$ V.

Měření transportních vlastností Hallovy struktury je provedeno okamžitě po vybití. Proud přivedený na hlavní kanál struktury je nastaven na 100 nA. Strukturou pak prochází tento proud, zatímco je zároveň měřeno KPFM k sledování in-situ šíření náboje. Simultánně je měřen odpor Hallovy struktury v celém průběhu experimentu. Měření je prováděno po dobu odpovídající vytvoření 4 po sobě následujících skenů KPFM, což odpovídá době 80 min. Tento postup je nejprve proveden pro relativní vlhkost 0 %, následně pro pokojovou vlhkost (40 %) a nakonec pro 70 % vlhkost. Měření pro jednotlivé vlhkosti na sebe bezprostředně navazují a jsou zachyceny na obrázku 4.5a)-d). Z potenciálových map na obrázku 4.5 je vidět, že potenciál Hallovy struktury nebyl zcela homogenní. Tento efekt je nejspíše způsoben zbytkovým PMMA, které se na grafen uchytilo při přenosu vzorku. Díky této skutečnosti se naskýtá možnost sledovat rozdíly mezi oblastmi, které jsou pokryté PMMA a oblastmi čistého grafenu. Z grafu e) je zřejmé, že zatímco pro čistý grafen zůstává potenciál stále stejný, dochází v oblastech s PMMA k nárůstu potenciálu a tedy usazování náboje. Tento nárůst se zdá stejný při všech nastavených vlhkostech. Po každých 80 min experimentu se potenciál zvýší o asi 25 mV. Během transportního měření se zdá, že se náboj do okolního substrátu SiO_2 ve středu Hallovy struktury šíří jen málo. Dokonce při vlhkosti 70% dochází k poklesu potenciálu substrátu SiO_2 o 70 mV.

V grafu f) bylo provedeno srovnání levé a pravé části struktury, aby bylo zjištěno, jestli dochází k nerovnoměrnému šíření náboje. Bylo zjištěno, že dochází k o něco slabšímu šíření v oblasti, která je dále od nabitých elektrod. Je také vidět, že substrát, který sousedí s oblastí pokrytou PMMA, se nabíjí méně. Tento efekt se dá vysvětlit tak, že se náboj usadí v PMMA, ze kterého se pak šíří obtížněji než z grafenu.

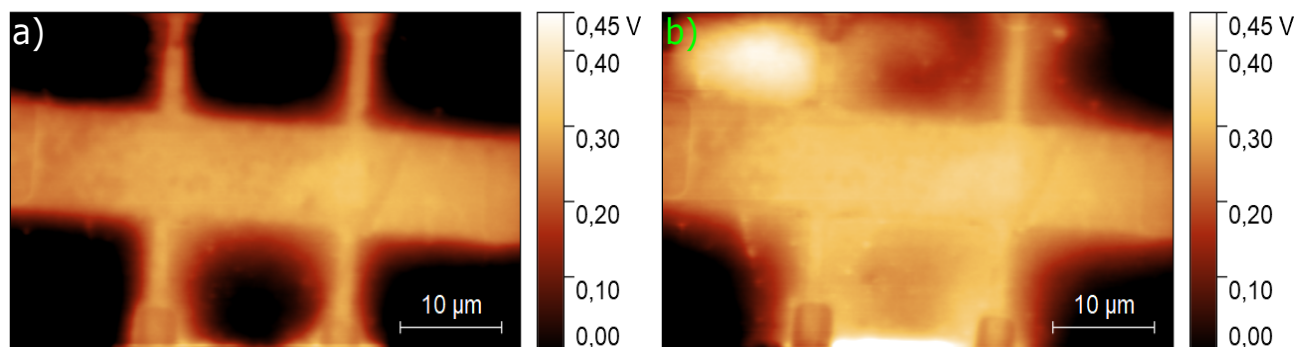


Obrázek 4.5: Transportní měření Hallovy struktury: a) KPFM struktury před transportním měřením, b) KPFM po 80 min na 0% vlhkosti, c) KPFM po 80 min na 40% vlhkosti, d) KPFM po 80 min na 70% vlhkosti, e) srovnání příčných řezů označených modře, f) srovnání levé a pravé strany Hallovy struktury po dokončení transportního měření. Řezy v f) jsou označeny červeně.

Nesouměrnost šíření náboje byla pozorována i při experimentu na jiné Hallově struktuře. Na levou hlavní elektrodu byl připojen proud 100 nA a struktura byla ponechána na pokojové vlhkosti po 120 min. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny na obrázku 4.6.

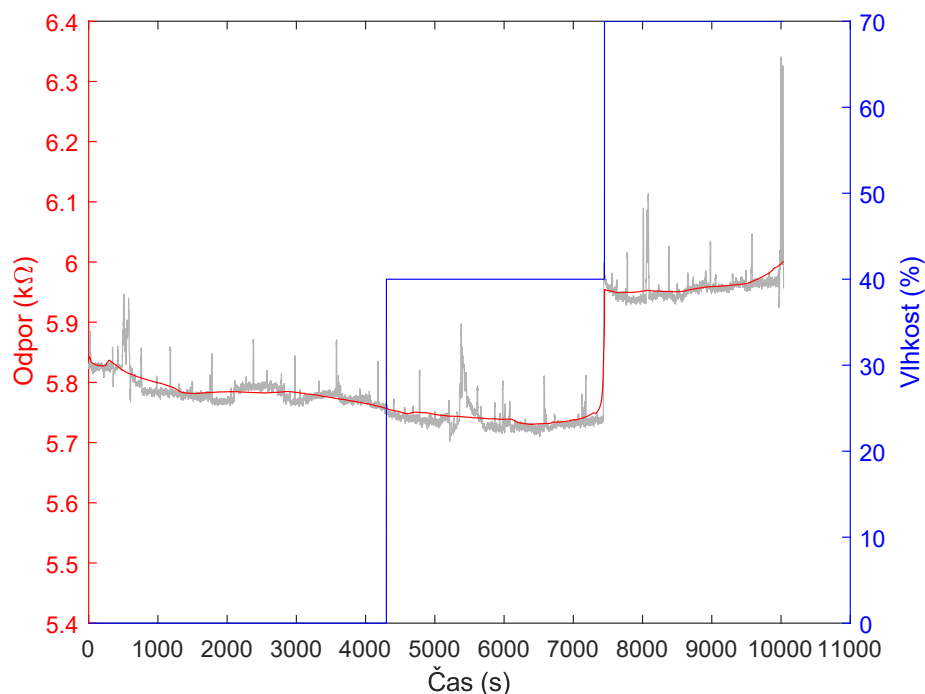
Na obrázku je vidět, že se náboj usazuje převážně v levém horním rohu struktury a mezi spodními vedlejšími elektrodami. Důvodem k tomuto chování je, že v levém horním rohu byla na substrátu malá nerovnost. Zdá se, že tato nerovnost způsobila preferenční pohyb náboje. Jelikož tento experiment byl prováděn na pokojové vlhkosti, je možné, že nerovnost zachytila větší počet molekul vody, což podpořilo šíření náboje. Důvodem, proč se náboj usazoval více u spodních vedlejších elektrod je, že k těmto elektrodám byl připojen voltmetr, což způsobuje, že se náboj šíří preferenčně v tomto směru. Tento efekt je způsoben tím, že po připojení voltmetru proud prochází obvodem tvořeným voltmetrem a vedlejšími kanály Hallovy struktury.

4.3. ČISTÁ HALLOVA STRUKTURA



Obrázek 4.6: KPFM měření: a) na začátku experimentu, b) po 120 min.

Během transportního měření pro různé vlhkosti byl na vedlejších elektrodách současně měřen odpor hlavního kanálu Hallovy struktury (viz obrázek 4.7).



Obrázek 4.7: Graf závislosti odporu a vlhkosti při transportním měření na čase.

Z tohoto grafu je vidět, že se odpor čisté Hallovy struktury během transportního měření pro nižší vlhkosti téměř neměnil a jeho hodnota byla na úrovni 5,8 $\text{k}\Omega$. Při změně relativní vlhkosti na 70% se odpor skokově změnil na 6 $\text{k}\Omega$, ale při dalším průběhu experimentu se už neměnil. Nárůst odporu lze vysvětlit tak, že došlo k dotování grafenu vodními molekulami. Jelikož použitý vzorek s vysokou pravděpodobností nevykazoval závislost odporu typickou pro intrinsický grafen, došlo kvůli dotování k takovému vychýlení odporové křivky, že právě pro 70% vlhkost se odpor zvýšil.

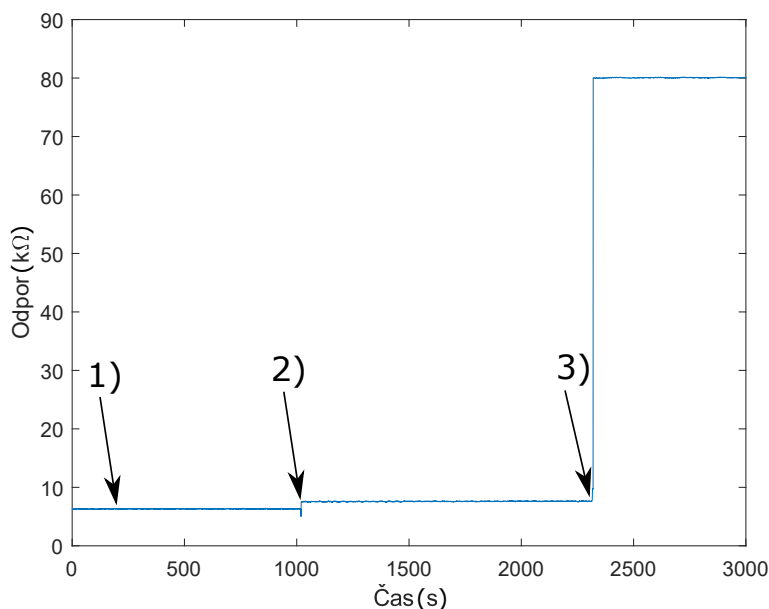
4.4. Oxidovaná Hallova struktura

Lokální anodická oxidace byla provedena na Hallově struktuře za účelem určení odporové odezvy struktury na oxidaci a k mapování šíření náboje do okolního substrátu. LAO struktura byla vytvořena na $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ čtverci mezi vedlejšími kanály Hallově struktury. Pro výrobu byly použity Si hroty pokryté vrstvou zlata NSG10/Au, rychlost pohybu hrotu byla $2 \mu\text{m/s}$. K oxidaci bylo používáno napětí -8 V .

Prvním krokem tvorby LAO struktury bylo zjištění, jestli přitlačná síla na hrot v kontaktním módu nezpůsobuje výraznější poškození vzorku. Tímto krokem se zajistilo, že nedojde k odstranění grafenové monovrstvy. Za tímto účelem byl proveden sken sestávající se z jediné linky vedené shora dolů při přitlačné síle 800 nN . Tato linka měla téměř neznamatelný vliv na povrchový potenciál v oblasti skenu a žádný vliv na odpor Hallově struktury. I přes takto malé ovlivnění struktury byl následně proveden stejný test pro přitlačnou sílu 2x menší (400 nN). Překvapivě se zdálo, že nižší přitlačná síla způsobila větší poškození vzorku a také došlo ke zvýšení odporu struktury o $1 \text{ k}\Omega$. Ovlivnění povrchového potenciálu Hallově struktury tímto postupem je znázorněno na obrázku 4.9a).

Důvodem k těmto na první pohled nečekaným výsledkům může být, že např. méně narušená oblast byla chráněna nečistotou v místě skenu, případně struktura v místě většího narušení neměla dokonalou krystalickou strukturu, což usnadnilo vznik upravené oblasti. Nicméně žádné z těchto narušení nebylo dostatečně velké, aby zabránilo provedení LAO. Kvůli výsledkům odhaleným tímto testem byla nadále k tvorbě oxidovaných struktur používána síla 800 nN .

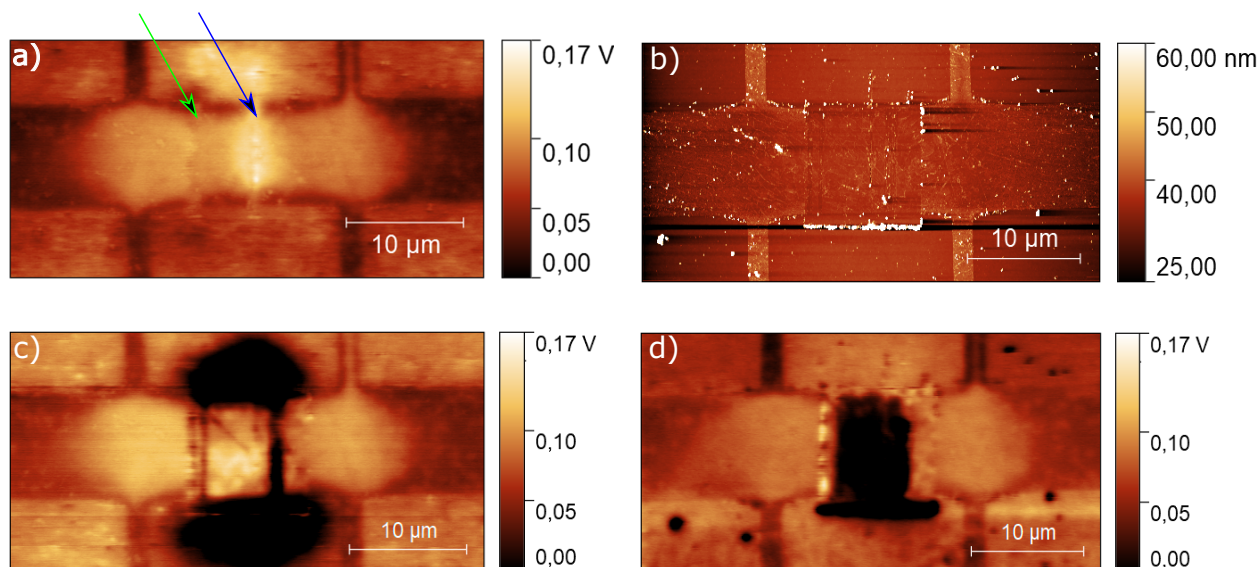
Následně vytvořením $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ LAO obrazce ve středu Hallově struktury při pokojové vlhkosti došlo k nárůstu jejího odporu o asi $80 \text{ k}\Omega$.



Obrázek 4.8: Graf odporu Hallově struktury před a během LAO. 1) Moment skenu s přitlačnou silou 800 nN a napětím na hrotu 0 V . 2) Moment skenu s přitlačnou silou 400 nN a napětím na hrotu 0 V . 3) Moment provedení LAO s napětím -8 V .

4.4. OXIDOVANÁ HALLOVA STRUKTURA

Po provedení litografie byl vzorek na týden odložen. Topografie a srovnání KPFM oxidované Hallovy struktury těsně po LAO a týden po LAO je uvedeno na obrázcích 4.9b)-d).



Obrázek 4.9: Měření na Hallové struktuře po provedení testování přitlačné síly a LAO. a) KPFM měření po provedení testů kontaktního AFM. Zelená šipka ukazuje oblast ovlivněnou 800 nN, modrá šipka ukazuje oblast ovlivněnou 400 nN. b) AFM topografie po provedení LAO. c) KPFM těsně po provedení LAO. d) KPFM týden po provedení LAO.

V topografickém obrázku lze vidět ohraničenou oblast provedení LAO. Vyšší struktury na okrajích této oblasti jsou nejspíše převážně nečistoty shrnuté hrotem při LAO v kontaktním módu. Zároveň je zde také vliv tvorby vyvýšenin, což je pro LAO typické (viz kapitola 3.1.1). Při bližším pohledu na oxidovanou oblast lze spatřit topografickou strukturu, která je do jisté míry podobná struktuře okolního neovlivněného grafenu, oxidace tedy na úrovni pozorované v tomto experimentu nezpůsobila drastické změny v topografii vzorku.

KPFM obrázky názorně ukazují, že při provádění LAO dochází zároveň i k nabíjení SiO_2 vrstvy pod grafenem. Jelikož je grafenová struktura ohraničena okolním substrátem, lze pozorovat, že náboj se šířil nejen do oblasti, která byla v přímém kontaktu s hrotem, ale i do bezprostředního okolí. Oblast, do které se rozšířil náboj, má zhruba o 150 mV menší povrchový potenciál než okolní SiO_2 . Zároveň dochází k poměrně zajímavému efektu, který způsobuje, že se povrchový potenciál oxidované oblasti zdá téměř stejný jako potenciál okolního čistého grafenu. K poklesu potenciálu dochází pouze u okrajů oxidované oblasti.

Stejná struktura změřená úplně stejně o týden později ukazuje velice odlišné vlastnosti. Potenciál usazený v okolním SiO_2 , a tedy s vysokou pravděpodobností i pod Hallovou strukturou, se po týdnu na pokojové vlhkosti zcela ztratil. Vybití vzorku bylo pravděpodobně způsobeno vystavením molekulám vody v atmosféře. Fakt, že okolní náboj vymizel, také ukazuje, že byla opravdu provedena oxidace grafenové monovrstvy a nikoliv pouhé usazování náboje v substrátu pod grafenem. Samotná oxidovaná oblast pak po týdnu vykazuje opačné chování z hlediska povrchového potenciálu. Zatímco dříve byla oxidovaná oblast na stejném potenciálu jako čistý grafen a měla zjevně vyšší potenciál než její blízké

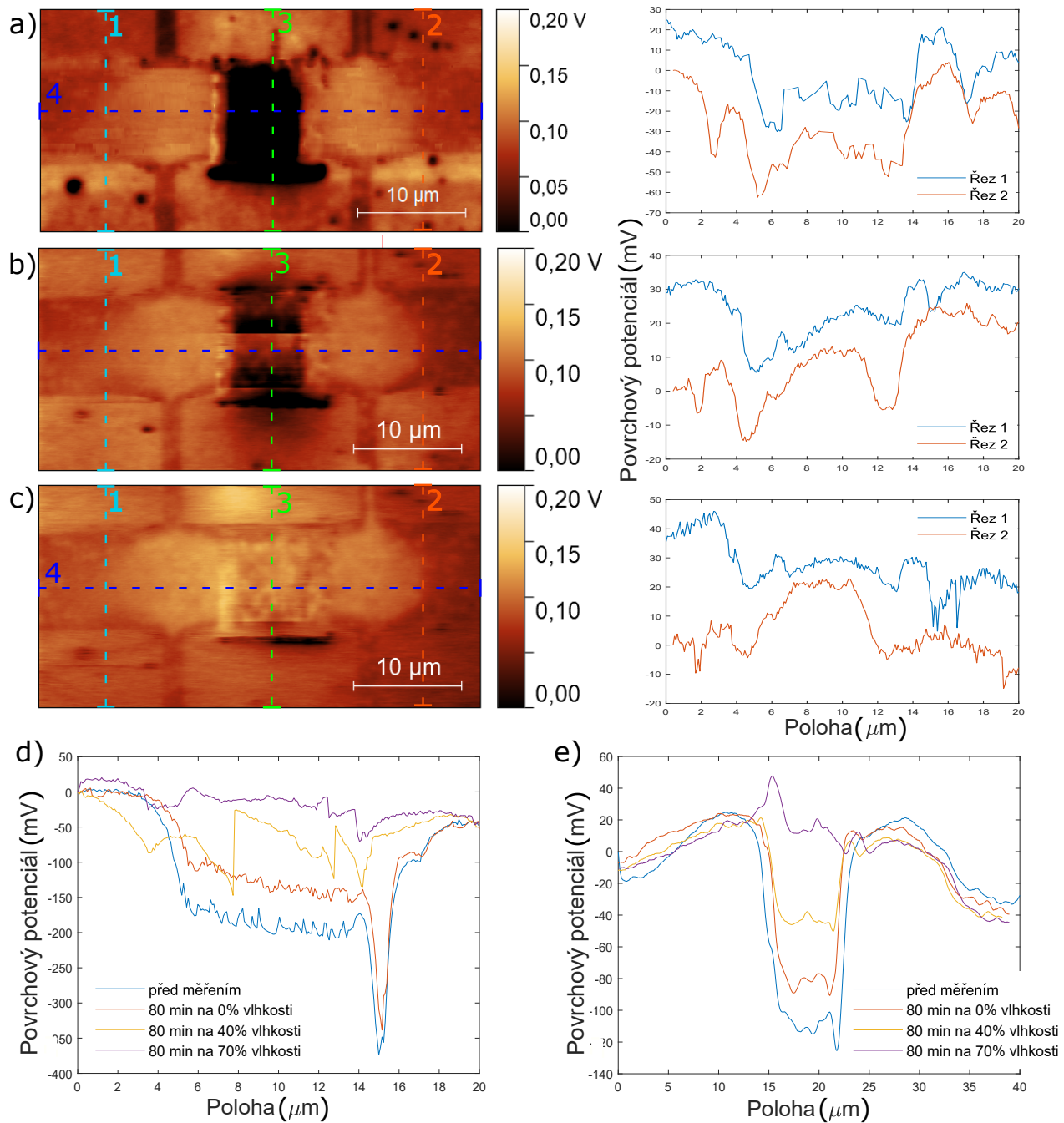
okolí, pozorujeme nyní pokles potenciálu ku čistému grafenu asi o 150 mV. Tato hodnota je nápadně podobná hodnotě, o kterou byl snížený potenciál okolního SiO_2 substrátu těsně po LAO.

Na Hallově struktuře přerušené oxidací bylo následně provedeno transportní měření. Na hlavní kanál struktury bylo přiveden proud 100 nA přes 10 M Ω odpor a na vedlejších kanálech byl měřen odpor Hallovovy struktury. V těchto podmínkách byla struktura postupně ponechána 80 min při relativní vlhkosti 0%, 40% (pokojová vlhkost) a 70%.

V průběhu tohoto měření došlo k výrazné změně potenciálu oxidované oblasti, jak je ilustrováno na obrázku 4.10. Z KPFM map a grafů d) a e) je vidět, že v průběhu transportního měření došlo k postupnému nárůstu potenciálu oxidované oblasti. Ve chvíli, kdy byla vlhkost nastavena na 70% pak došlo ke změně polarity potenciálu ze záporné na kladnou. Za účelem objasnění příčiny tohoto efektu byl proveden reset struktury do stavu před transportním měřením. Hallova struktura byla vystavena 0% relativní vlhkosti na 60 min, aby byl odstraněn vliv molekul vody. Tímto postupem bylo dosaženo obnovení negativního povrchového potenciálu už po 30 min. Potenciál oxidované struktury byl po 30 min na 0% vlhkosti o 50 mV menší, než potenciál okolního čistého grafenu, a po 60 min byl o 70 mV menší. Obě tyto hodnoty jsou menší než rozdíl 200 mV, který byl pozorován před transportním měřením. Skutečnost, že došlo k obnovení polarity naznačuje, že zkoumaný efekt nebyl způsoben zašpiněním nebo poškozením vzorku při transportním měření, protože pak by změna byla nevratná. To, že se nedosáhlo původní hodnoty, může naznačovat, že nárůst nebyl způsoben pouze adsorpcí molekul vody. Změna polarity potenciálu byla pravděpodobně způsobena částečně adsorpcí vody, která je podpořena tím, že oxidovaný grafen je na rozdíl od čistého grafenu hydrofilní. Dalším faktorem přispívajícím ke změně potenciálu by mohl být fakt, že oxidovaný grafen je více izolující než grafen čistý, a tedy mohlo docházet k usazování náboje v oxidované struktuře.

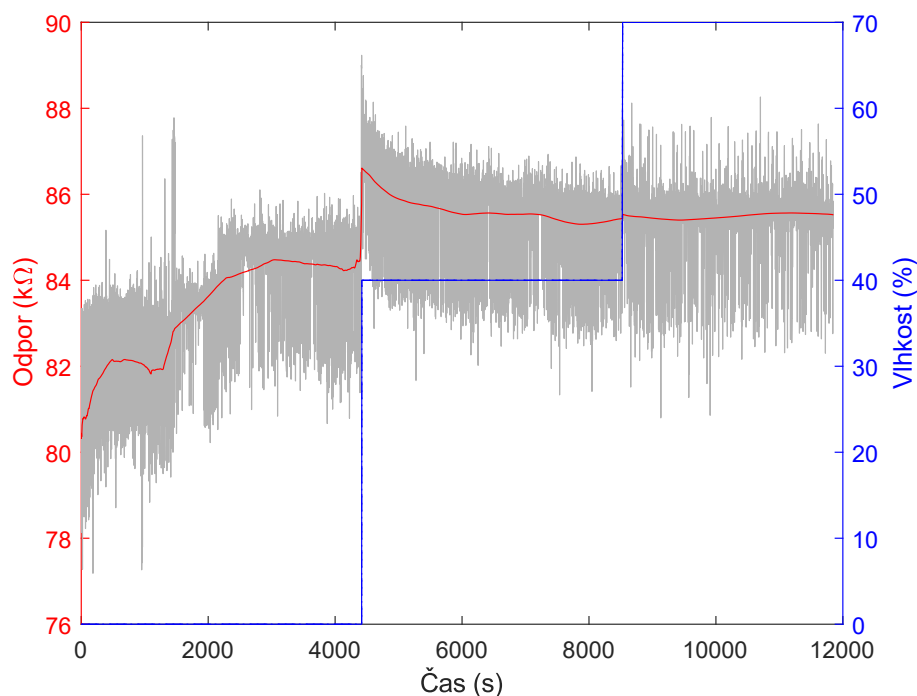
Jelikož oxidovaná oblast má izolační vlastnosti, dochází k změně šíření náboje do okolního substrátu. Dá se předpokládat, že náboj se bude převážně usazovat v oblastech blízkých levé hlavní elektrodě, na kterou je přiváděn proud, a tedy vznikne nárůst povrchového potenciálu v této oblasti. Tento efekt je umocněn po oxidaci Hallovovy struktury, což ilustrují řezy 1 a 2 na obrázku 4.10. Z grafů uvedených v obrázku lze vypožorovat, že po 80 min šíření náboje při 0% vlhkosti je potenciálový rozdíl mezi levou a pravou polovinou Hallovovy struktury zhruba 200 mV. Pro stejné oblasti bylo provedeno srovnání po 80 min šíření náboje při pokojové vlhkosti (40%). Pro spodní část Hallovovy struktury byl potenciálový rozdíl stále 200 mV, ale pro horní část struktury byl rozdíl nyní 300 mV. Tato nesouměrnost je nejspíše způsobená tím, že na horní vedlejší elektrody byl připojen voltmetr a náboj měl tendenci se šířit nejprve k němu. Po 80 min šíření při 70 % vlhkosti došlo opět ke srovnání rozdílů potenciálu mezi horní a dolní částí, ale tentokrát na hodnotu 300 mV.

4.4. OXIDOVANÁ HALLOVA STRUKTURA



Obrázek 4.10: Transportní měření oxidované Hallovy struktury: a) KPFM po 80 min na 0% vlhkosti a příčné řezy 1 a 2, b) KPFM po 80 min na 40% vlhkosti a příčné řezy 1 a 2, c) KPFM po 80 min na 70% vlhkosti a příčné řezy 1 a 2, d) příčné řezy přes oxidovanou oblast, e) podélný řez přes oxidovanou oblast před měření a pro jednotlivé vlhkosti.

Během měření transportních vlastností bylo zároveň prováděno makroskopické měření odporu 4.11.

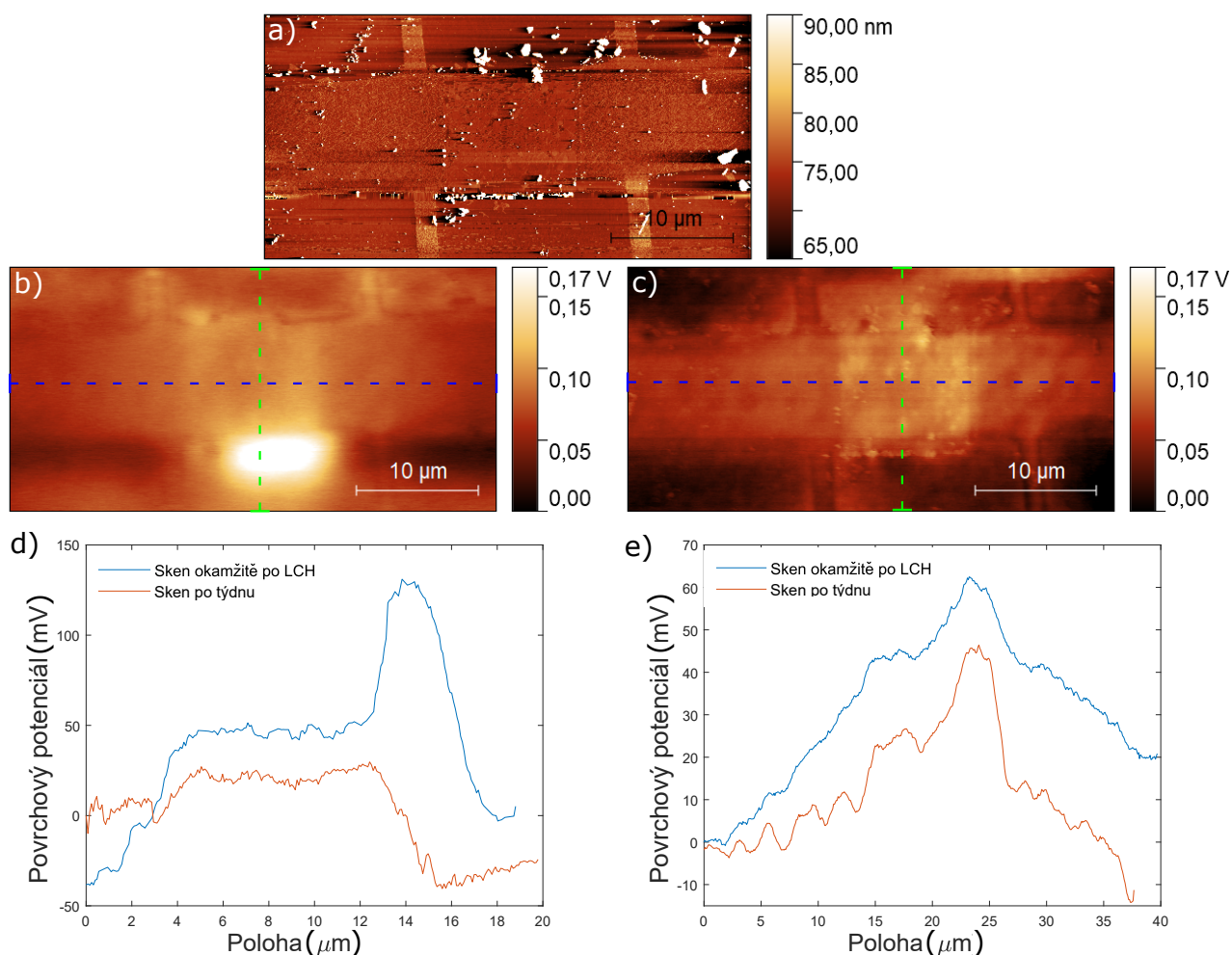


Obrázek 4.11: Graf závislosti odporu oxidované Hallové struktury a relativní vlhkosti na čase.

V odporové odezvě je vidět, že při 0% vlhkosti docházelo k postupnému nárůstu odporu na stabilní hodnotu. Zdá se, že asi po 50 min bylo dosaženo stabilní hodnoty odporu zhruba 84 kΩ. Toto chování naznačuje, že docházelo k pozvolné desorpci molekul vody z povrchu struktury. Molekuly vody zvyšují při adsorpci vodivost grafenu, takže by jejich odstranění mělo způsobit nárůst odporu. Pro 40% vlhkost docházelo k pozvolnému poklesu odporu. Tento efekt je analogický chování na nízké vlhkosti a je nejspíš způsoben postupnou adsorpcí molekul vody. Odpor při 70% vlhkosti se už zdánlivě nemění, což může naznačovat, že nedocházelo k výrazné změně počtu adsorbovaných molekul vody. Pro obě vlhkosti vyšší než 0% se zdá, že se hodnota odporu blíží k stabilní hodnotě 85 kΩ.

4.5. Hydrogenovaná Hallova struktura

Hydrogenace Hallovy struktury byla provedena s parametry, které se osvědčily při LAO. LCH byla tedy provedena hrotem NSG10/AU s přitlačnou silou 800 nN. Rychlost pohybu hrotu byla $2 \mu\text{m/s}$, hydrogenační napětí 8 V a rozměry struktury $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Po dokončení LCH došlo ke zvýšení odporu z téměř 6 k Ω na zhruba 75 k Ω . Je nutné poznamenat, že z důvodu poškození vedlejších kanálů muselo být měření odporu provedeno dvoubodově na hlavním kanále. Dvoubodové měření dává o něco vyšší hodnoty než čtyřbodové měření, protože se započítává odpor celé délky hlavního kanálu. Nárůst odporu způsobený LCH je tedy o něco nižší než nárůst způsobený LAO, což se dá očekávat, neboť oxidovaný grafen má širší zakázaný pás. Změny Hallovy struktury způsobené hydrogenací jsou ilustrovány na obrázku 4.12.



Obrázek 4.12: LCH na Hallově struktuře: a) AFM topografie, b) KPFM těsně po provedení LCH, c) KPFM týden po provedení LCH. d) Příčný řez přes hydrogenovanou oblast, e) Podélný řez přes hydrogenovanou oblast.

Z obrázku je vidět, že topografická změna po LCH je o něco méně výrazná, než tomu bylo po oxidaci. Na druhou stranu se zdá, že topografie v hydrogenované oblasti je mírně změněná oproti původní grafenové topografii. Tato změna se zdá větší než pro oxidaci. Na okrajích ovlivněné oblasti je zdánlivě méně shrnutých nečistot, což naznačuje, že Hallova struktura byla o něco čistší. Rozdíl však může být způsoben tím, že hydrogenace netvoří příkopové struktury typické pro oxidaci.

KPFM provedené okamžitě po provedení LCH vykazuje podobné vlastnosti jako stejné měření pro LAO. Je zde vidět výrazné nabití okolního substrátu, které způsobuje nárůst povrchového potenciálu téměř o 150 mV. Tento efekt je tak silný, že zastiňuje změny provedené na grafenu. Při hydrogenaci došlo, na rozdíl od oxidace, k nabití pouze spodní části substrátu, ale tento rozdíl se dá snadno vysvětlit, protože při oxidaci přesahovala oblast litografie $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ Hallovu strukturu na obou stranách při hydrogenaci byla oblast litografie posunutá o trochu níže, a proto částečně přesahovala pod Hallovu strukturu.

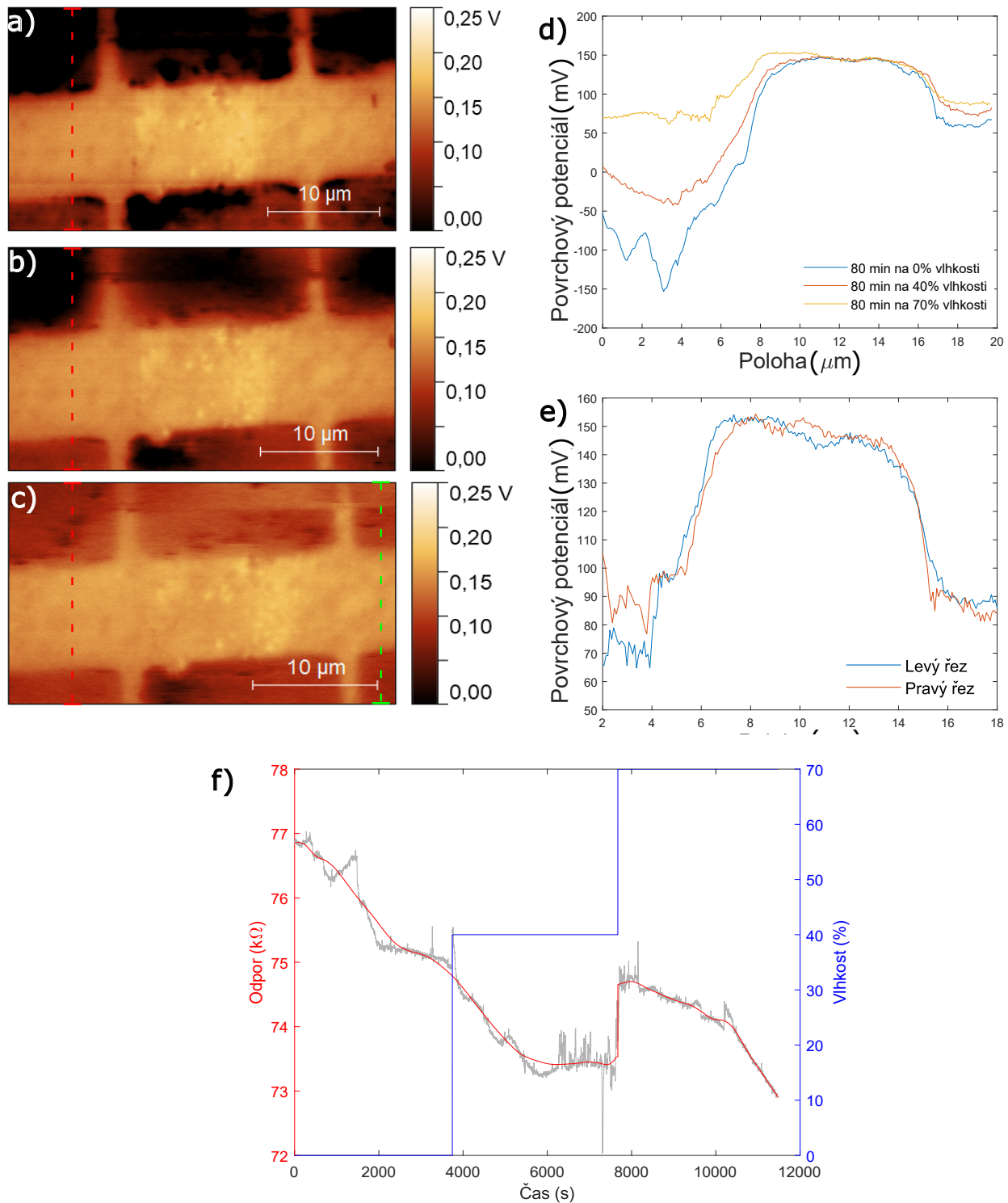
Po týdnu, při kterém byl vzorek ponechán na pokojové vlhkosti, došlo k vybití náboje v substrátu. Vybití bylo opět pravděpodobně způsobeno adsorbovanými molekulami vody. V hydrogenované oblasti došlo v důsledku LCH k nárůstu povrchového potenciálu asi o 50 mV v porovnání s čistým grafenem. Tato hodnota je značně menší než ekvivalentní změna způsobená oxidací.

Grafy řezů hydrogenovanou strukturou naznačují, že došlo k nabití substrátu pod hydrogenovanou oblastí, protože po týdnu došlo k poklesu potenciálu modifikované oblasti asi o 20 mV. Fakt, že usazený náboj ze substrátu zjevně po týdnu vyprchal zatímco potenciál oblasti na grafenu zůstal zvýšený naznačuje, že oblast byla opravdu hydrogenovaná a nešlo pouze o nabíjení substrátu.

Na hydrogenované Hallově struktuře bylo provedeno transportní měření. Na levou hlavní elektrodu byl přiveden proud 100 nA pře $10 \text{ M}\Omega$ odpor. Byl zároveň měřen odpor struktury a povrchový potenciál pomocí KPFM. Vzorek byl měřen po 80 min postupně v 0%, 40% a 70% relativní vlhkosti. Při transportním měření došlo k šíření náboje do okolního substrátu, což je ilustrováno na obrázku 4.13. Rozdíl povrchových potenciálů substrátu je na první pohled zřejmý z obrázků a)-c). Na začátku experimentu měla horní část substrátu zhruba o 100 mV menší potenciál. Šířící se náboj přirozeně putoval k oblasti s nižším potenciálem, takže se po části experimentu na pokojové vlhkosti (40%) tento rozdíl snížil na zhruba 60 mV a po dalších 80 min na 70% vlhkosti se potenciál substrátu téměř srovnal. Na rozdíl od oxidované struktury nedošlo v průběhu měření k žádným razantním změnám povrchového potenciálu v oblasti litografie a to ani v příčném, ani podélném směru. Zároveň také nedošlo ke změně povrchového potenciálu mezi částí substrátu blíže, resp. dále od nabití elektrody 4.13e). Z těchto skutečností se dá usoudit, že se v hydrogenované oblasti buďto náboj neusazuje, nebo se ho alespoň usazuje mnohem méně než v oxidované oblasti.

Graf vývoje odporu hydrogenované Hallovy struktury během transportního měření je uveden na obrázku 4.13f). Z tohoto grafu lze vypožorovat, že odpor struktury má klesající trend během celého experimentu. Na rozdíl od oxidované struktury nedochází pro 0% vlhkost k růstu odporu. Tento efekt by mohl naznačovat, že dříve adsorbované molekuly vody drží na hydrogenované struktuře pevněji než je tomu v případě oxidovaného grafenu a tedy se za dobu trvání experimentu všechny nedesorbovaly. Při 40% vlhkosti dochází k postupnému poklesu odporu až na stabilní hodnotu zhruba $73,5 \text{ k}\Omega$. Zdá se, že klesání je na vyšší vlhkosti zrychleno. Pro 70% vlhkost dochází ke skokovému zvýšení odporu o asi $1 \text{ k}\Omega$ a poté k pozvolnému snižování odporu. Dokonce se zdá, že toto snižování

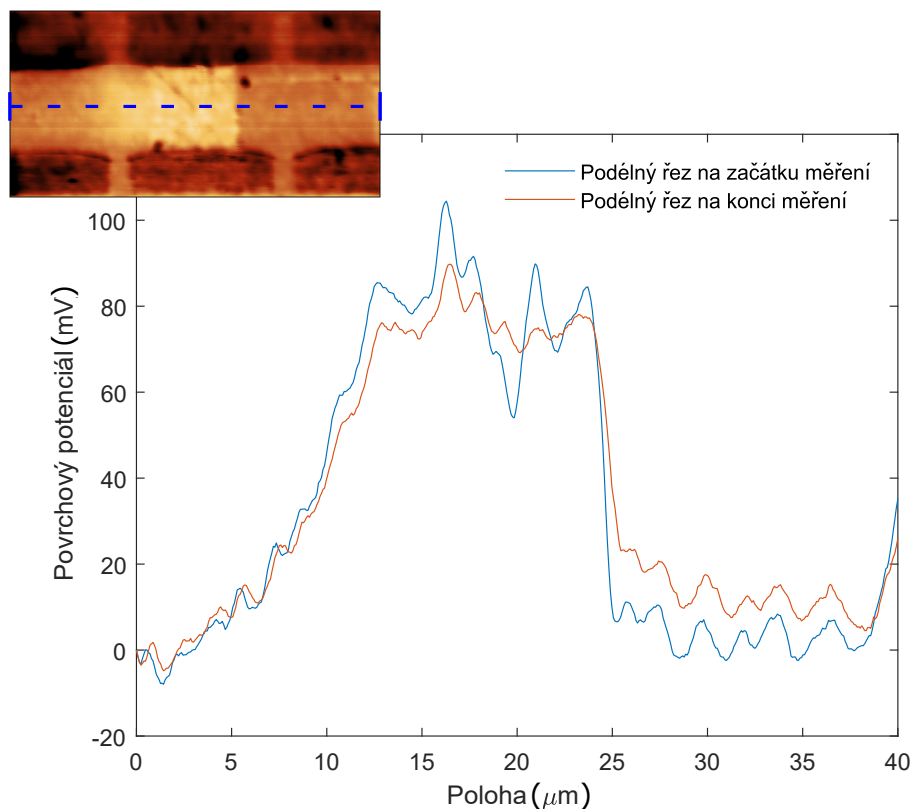
4.5. HYDROGENOVANÁ HALLOVA STRUKTURA



Obrázek 4.13: Transportní měření hydrogenované Hallovy struktury: a) KPFM po 80 min na 0% vlhkosti, b) KPFM po 80 min na 40% vlhkosti, c) KPFM po 80 min na 70% vlhkosti, d) Graf šíření náboje do substrátu pro jednotlivé vlhkosti, e) Srovnání příčných řezů blíže (vlevo), resp. dále (vpravo) od nabité elektrody při relativní vlhkosti 70%, f) Graf závislosti odporu hydrogenované Hallovy struktury a relativní vlhkosti na čase.

je zpočátku pomalejší než při nižších vlhkostech, ale ke konci měření se rychlost klesání odporu zhruba podobá rychlosti pro 40% vlhkost.

Protože hydrogenovaný grafen je poměrně nestabilní sloučeninou ([32]) byl na vytvořené struktuře proveden experiment za účelem ověření stability. Hydrogenace byla provedena na nové neupravené Hallově struktuře s použitím stejných parametrů jako při prvním experimentu. Na hydrogenovanou Hallovu strukturu byl připojen proud 100 nA a relativní vlhkost byla držena na 0% po 140 min. Takto se odstranil vliv měnící se vlhkosti a bylo možné zjistit, jestli se hydrogenovaná část nemění procházejícím proudem. Výsledky tohoto měření jsou ilustrovány obrázkem 4.14.



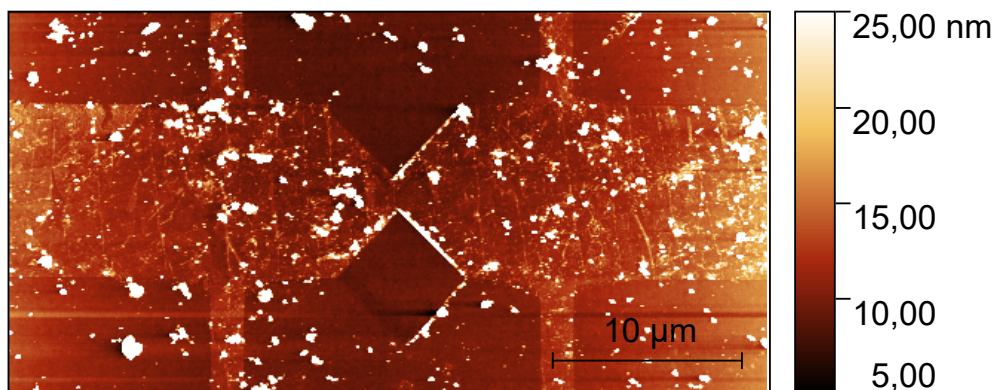
Obrázek 4.14: Srovnání podélných řezů před a po provedení testu stability.

Z obrázku je zřejmé, že v průběhu testu nedošlo k výraznému poklesu povrchového potenciálu. Dochází-li k nějakému postupnému rozpadu hydrogenované struktury, děje se tak natolik pomalu, aby se tento efekt neprojevil v prováděných experimentech.

4.6. Přerušená Hallova struktura

Za účelem zúžení vodivého kanálu Hallovy struktury byla použita mechanická litografie. K litografii byl použita diamantový hrot DCP 20. Jelikož je tento hrot 2-8krát tužší než zlatý hrot používaný v předcházejících experimentech, bylo potřeba určit přitlačnou sílu, při které je Hallova struktura ještě nepoškozena, neboť topografické měření bylo jediným způsobem jak určit přesnou oblast vzorku. Provedením topografického měření v kontaktním módu a následným KPFM skenem se zlatým hrotem bylo určeno, že při přitlačné síle kolem 1200 nN se na Hallově struktuře projeví zjevné topografické změny a znatelný nárůst povrchového potenciálu, což mohou být známky poškození [27]. Pro 6krát menší sílu, tedy 200nN, se projeví pouze minimální topografické změny a žádné změny povrchového potenciálu. Z tohoto důvodu byla tato přitlačná síla použita k lokalizaci oblasti, která byla poté litograficky upravena.

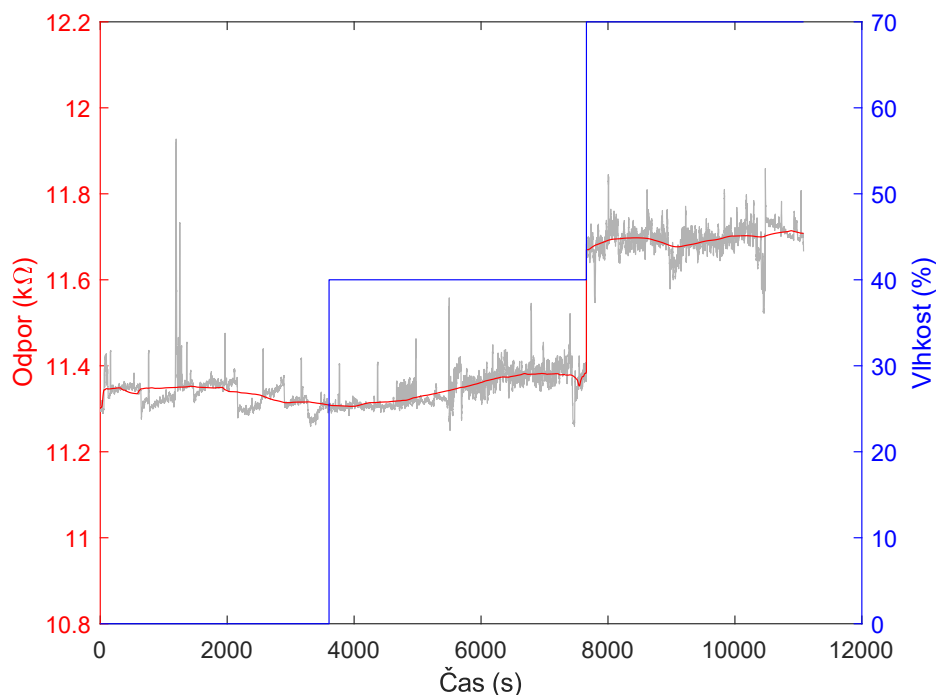
Protože použitý mikroskop není schopný natočení skenovacího pole, bylo zúžení provedeno tak, že byla Hallova struktura vložena do mikroskopu pod úhlem 45°. Po nalezení středu Hallovy struktury byla litografie provedena ve dvou krocích, které se stávaly z dvou 5x5 μm^2 skenů provedených tak, aby okraj Hallovy struktury procházel jejich úhlopříčkami. Tímto způsobem bylo dosaženo symetrického zúžení šířky vodivého kanálu z 10 μm na zhruba 3 μm . K provedení mechanické litografie byla použita přitlačná síla 32 μN a rychlost pohybu hrotu byla 0,2 $\mu\text{m/s}$. Mechanicky modifikovaná Hallova struktura je uvedena na obrázku 4.15.



Obrázek 4.15: AFM topografie mechanicky zúžené Hallovy struktury.

Z obrázku je zřejmé, že provedením ML došlo k výraznému zvýšení počtu nečistot na Hallově struktuře. Tento efekt je zjevně způsoben tím, že se litograficky odstraněné vrstvy shrnuly na okraje upravovaných ploch, kde byly nejspíše rozneseny po vzorku. Na obrázku je také vidět, že došlo ke kompletnímu odstranění grafenové struktury v oblasti litografie a pravděpodobně i k odstranění části povrchu substrátu.

Na zúžené Hallově struktuře bylo provedeno transportní měření. Na levou hlavní elektrodu byl přiveden proud 100 nA a struktura byla ponechána na 80 min při 0%, 40% a 70% relativní vlhkosti. Výsledky měření odporu struktury jsou uvedeny na obrázku 4.16.



Obrázek 4.16: Graf závislosti odporu a vlhkosti při transportním měření na čase pro zúženou Hallovu strukturu.

Před provedením zúžení byl odpor Hallové struktury 5,8 kΩ. Z grafu je vidět, že zúžením struktury se dosáhlo nárůstu jejího odporu na téměř 11,4 kΩ, tedy téměř dvojnásobné zvětšení, což by odpovídalo dvojnásobnému zmenšení účinného průřezu struktury. Zúžení provedené v experimentu je sice o něco větší než dvojnásobné, ale přesto se získaný výsledek poměrně dobře shoduje s teorií. Kromě změny celkového odporu je závislost v podstatě identická s odporovou odezvou pro čistý grafen. Lze pozorovat malé až žádné změny odporu pro 0% a 40% vlhkosti a při nastavení 70% vlhkosti dochází ke skokovému nárůstu odporu o asi 0,3 kΩ. Tento výsledek se dal očekávat, protože nedošlo ke změně vlastností struktury, ale pouze jejích rozměrů.

5. Závěr

Cílem této práce bylo provést *in-situ* mapování šíření náboje v okolí grafenové Hallovy struktury na bázi palem řízeného tranzistoru a určit makroskopickou transportní odezvu struktury. Experiment měl být proveden pro čistý grafen, grafen oxidovaný pomocí LAO, grafen hydrogenovaný pomocí LCH a grafen zúžený pomocí ML. Vzorky pak měly být testovány pro různé vlhkosti. K experimentu byly použity grafenové Hallovy struktury vytvořené z monovrstvy CVD grafenu reaktivním iontovým leptáním.

Z měření na čistém grafenu vyplývá, že náboj se může usazovat ve zbytkovém PMMA, které se na struktuře usadilo při výrobě. Dále bylo zjištěno, že se náboj nešíří souměrně do okolního substrátu struktury, ale šíří se rychleji v oblasti nabitých elektrod. Náboj se také preferenčně usazuje na nerovnostech substrátu. Odpor Hallovy struktury z čistého grafenu zůstal zhruba na 5,8 k Ω pro 0% a 40% vlhkost vzduchu, ale skokově narostl na 6 k Ω při 70% vlhkosti.

LAO bylo provedeno na 10x10 μm^2 oblasti mezi vedlejšími kanály Hallovy struktury. Při výrobě oblasti došlo k snížení povrchového potenciálu substrátu v jejím okolí asi o 150 mV, ale tento náboj po týdnu na pokojové vlhkosti vymizel. Při transportním měření oxidované Hallovy struktury došlo k usazování náboje v oblasti oxidace, což způsobilo nárůst povrchového potenciálu oblasti o 120 mV a pomalejší šíření náboje za oxidovanou částí struktury. Pomocí LAO bylo dosaženo zvýšení odporu struktury asi o 80 k Ω . Pro 0% vlhkost se odpor zvolna blížil k hodnotě asi 85 k Ω a při 40% a 70% vlhkosti zvolna klesal ke stejné hodnotě.

LCH bylo provedeno na 10x10 μm^2 oblasti mezi vedlejšími kanály jiné Hallovy struktury. Při LCH došlo k zvýšení povrchového potenciálu o 150 mV a podobně jako pro LAO i tento náboj po týdnu vymizel. Při transportním měření bylo zjištěno, že pro oblast LCH dochází k značně menšímu nebo dokonce žádnému usazování náboje, a tedy i nesouměrnost šíření nebyla tak výrazná. Struktura vytvořená pomocí LCH se ukázala stabilní i po 140 min měření. Odpor Hallovy struktury po hydrogenaci narostl asi o 68 k Ω . Pro 0% a 40% vlhkost docházelo k postupnému poklesu odporu až na hodnotu kolem 73 k Ω , pro 70% vlhkost došlo k skokovému nárůstu odporu následovanému postupným poklesem.

Pomocí mechanické litografie byla Hallova struktura zúžena z šířky 10 μm na 3 μm . ML způsobila nárůst odporu struktury na 11,4 k Ω , což je téměř dvojnásobek původní hodnoty. Závislost odporu pro jednotlivé vlhkosti víceméně kopírovala závislost pro čistou Hallovu strukturu, tedy stálá hodnota při 0% a 40% vlhkost a skokový nárůst o 0,2 k Ω při 70% vlhkosti.

Literatura

- [1] Geim, A. K., Novoselov, K. S.: The rise of graphene. In *Nature materials*, 6, 2007, p. 183-191. DOI:10.1038/nmat1849.
- [2] Castro Neto, A. H. et al.: The electronic properties of graphene. In *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 2009, p. 109-162. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [3] Schwierz, F.: Graphene transistors. In *Nature Nanotechnology*, 5, p. 487-496, 2010, DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>
- [4] Di Bartolomeo, A. et al.: Leakage and field emission in side-gate graphene field effect transistors. In *Applied Physics Letters*, 109, p. 023510, 2016, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4958618>
- [5] Smith, A. D. et al.: Resistive Graphene Humidity Sensors with Rapid and Direct Electrical Readout. In *Nanoscale*, 7, p. 19099-19109, 2015, DOI: 10.1039/C5NR06038A
- [6] Anderson, D. S. et al.: Resistive Graphene Humidity Sensors with Rapid and Direct Electrical Readout. In *Nanoscale*, 7, p. 19099-19109, 2015, DOI: 10.1039/C5NR06038A
- [7] Hill, E. W.: Graphene Sensors. In *IEEE Sensors Journal*, 11 (12), p. 3161-3170, 2011, DOI: 10.1109/JSEN.2011.2167608
- [8] Shen, Y.: Charge transfer between reduced graphene oxide sheets on insulating substrates. In *Applied Physics Letters*, 103, p. 053107, 2013, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4817252>
- [9] Verdaguer, A.: Charging and discharging of graphene in ambient conditions studied with scanning probe microscopy. In *Applied Physics Letters*, 94, p. 233105, 2009, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3149770>
- [10] Breyer, D. et al.: The chemistry of graphene oxide. In *The Royal Society of Chemistry*, 39(1), p. 228-240, 2010, DOI: 10.1039/B917103G
- [11] Huang, H. et al.: Oxygen density dependent band gap of reduced graphene oxide. In *Journal of Applied Physics*, 111, p. 054317, 2012, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3694665>
- [12] Mathakar, A. et al.: Controlled, Stepwise Reduction and Band Gap Manipulation of Graphene Oxide. In *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(8), p. 986-991, 2012, DOI: dx.doi.org/10.1021/jz300096t
- [13] Balog, R. et al.: Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. In *Nature Materials*, 9(4), p. 315-319, 2010, DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2710>
- [14] Son, J. et al.: Hydrogenated monolayer graphene with reversible and tunable wide band gap and its field-effect transistor. In *Nature Communications*, 7, p.13261, 2016, DOI: 10.1038/ncomms13261

LITERATURA

- [15] Tsai, J. et al.: Fabrication of Resistive Random Access Memory by Atomic Force Microscope Local Anodic Oxidation. In *Nano*, 10(2), p. 1550028, 2015, DOI: <https://doi.org/10.1142/S1793292015500289>
- [16] Kumar, P., Bernardi, M., Grossman, J.: The impact of functionalization on the stability, work function, and photoluminescence of reduced graphene oxide. In *Chemical Society Reviews*, 7(2), p. 1638-1645, 2013, DOI: 10.1021/nn305507p
- [17] Pumera, M., Wong, C.: Graphane and hydrogenated graphene. In *ACS Nano*, 42, p. 5987-5995, 2013, DOI: 10.1039/C3CS60132C
- [18] García, R., Pérez, R.: Dynamic atomic force microscopy methods. In *Surface Science Reports*, 47, 2002, p. 197-301. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00077-8).
- [19] Meyer, E.: Atomic force microscopy. In *Progress in Surface Science*, 41(1), p. 3-49, 1992, DOI: 10.1016/0079-6816(92)90009-7
- [20] Melitz, W. et al.: Kelvin probe force microscopy and its application. In *Surface Science Reports*, 66(1), p. 1-27, 2011, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.10.001>
- [21] Zaghloul, U. et al.: Assessment of dielectric charging in electrostatically driven MEMS devices: A comparison of available characterization techniques. In *Microelectronics Reliability*, 50(9-11), p. 1615-1620, 2011, DOI:10.1016/j.microrel.2010.07.027
- [22] Chuang, M. et al.: Local anodic oxidation kinetics of chemical vapor deposition graphene supported on a thin oxide buffered silicon template. In *Carbon*, 54, p. 336-342, 2013, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.045>
- [23] Byun, I. et al.: Nanoscale lithography on monolayer graphene using hydrogenation and oxidation. In *ACS Nano*, 5(8), p. 6417-6424, 2011, DOI: 10.1021/nn201601m.
- [24] Eletskii, A. et al.: Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. In *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 54(3), p. 227-258, 2011, DOI: 10.3367/UFGNe.0181.201103a.0233
- [25] Masubuchi, S. et al.: Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. In *Applied Physics Letters*, 94(8), p. 082107, 2009, DOI: 10.1063/1.3089693
- [26] Justice, M. P. A. et al.: Conductive Atomic Force Microscope Nanopatterning of Epitaxial Graphene on SiC(0001) in Ambient Conditions. In *Advanced Materials*, 23(19), p. 2181-5184, 2011, DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201100367>
- [27] Přikryl, V.: Selektivní hydrogenace/oxidace CVD grafenu pomocí AFM. Brno, 2017, Bakalářská práce (Bc.). VUT, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2017-06-09
- [28] Weng, L. et al.: Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. In *Applied Physics Letters*, 93(9), p. 67-70, 2008, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2976429>

- [29] Masubuchi, S., Arai, M., Machida, T.: Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene. In *Nano Letters*, 11(11), p. 4542-4546, 2011, DOI: 10.1021/nl201448q
- [30] Whitener Jr., K. E.: Review Article: Hydrogenated graphene: A user's guide. In *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 36(5), p. 05G401, 2018, DOI: <https://doi.org/10.1116/1.5034433>
- [31] Matis, B. R. et al.: Surface doping and band gap tunability in hydrogenated graphene. In *ACS Nano*, 6(1), p. 17-22, 2012, DOI: 10.1021/nn2034555
- [32] Geim, A. K., Grigorieva, I. V.: Van der Waals heterostructures. In *Nature*, 499, p. 419-425, 2013, DOI: <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [33] Sohn, L. L., Willet, R. L.: Fabrication of nanostructures using atomicforce-microscopebased lithography. In *Applied Physics Letters*, 67, p. 1552, 1995, DOI: <https://doi.org/10.1063/1.114731>
- [34] Fang, T., Chang, W., Sung-Lin, T.: Nanomechanical characterization of polymer using atomic force microscopy and nanoindentation. In *Microelectronics Journal*, 36, p. 55-59, 2005, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2004.10.003>
- [35] Lin, Y. et al.: Graphene/semiconductor heterojunction solar cells with modulated antireflection and graphene work function. In *Energy & Environmental Science*, 6(1), p. 108-115, 2013, DOI: 10.1039/C2EE23538B
- [36] Fomenko, V. S. et al.: *Handbook of Thermionic Properties*, New York: Plenum Press Data Division , 1966, DOI: 10.1007/978-1-4684-7293-6
- [37] Selloni, A. et al.: Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite. In *Physical Review B*, 31(4), p. 168-171, 1985, DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-011-1812-5_23
- [38] Eren, B. et al.: Hydrogen plasma microlithography of graphene supported on a Si/SiO₂ substrate. In *Applied Physics Letters*, 102(7), p. 1-5, 2013, DOI: 10.1063/1.4793197
- [39] de Heer, A. et al.: Epitaxial graphene electronic structure and transport. In *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(37), p. 374007, 2010, DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374007>
- [40] Krupka, J., Strupinski, W.: Measurements of the sheet resistance and conductivity of thin epitaxial graphene and SiC films. In *Applied Physics Letters*, 96, p. 082101, 2010, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3327334>
- [41] Bae, S. et al.: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. In *Nature Nanotechnology*, 5, p. 574-578, 2010, DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- [42] Kim, K. K. et al.: Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping. In *Nanotechnology*, 21, p. 285205, 2010, DOI: 10.1088/0957-4484/21/28/285205

LITERATURA

- [43] Oostinga, J. B. et al.: Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. In *Nature Materials*, 7(2), p. 151-157, 2010, DOI: 10.1038/nmat2082
- [44] Gahoi, A. et al.: Contact resistance study of various metal electrodes with CVD graphene. In *Solid-State Electronics*, 125, p. 234-239, 2016, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sse.2016.07.008>
- [45] Jaiswal, M. et al.: Controlled Hydrogenation of Graphene Sheets and Nanoribbons. In *ACS Nano*, 5(2), p. 888-896, 2011, DOI: 10.1021/nn102034y
- [46] Wojtaszek, M. et al.: A road to hydrogenating graphene by a reactive ion etching plasma. In *Journal of Applied Physics*, 110, p. 063715, 2011, DOI: 10.1063/1.3638696
- [47] Gómez-Navarro, C. et al.: Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. In *Nano Letters*, 7(11), p. 3499-3503, 2007, DOI: 10.1021/nl072090c
- [48] Han, M. Y. et al.: Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. In *Physical Review Letters*, 98(20), p. 206805, 2007, DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.206805
- [49] Tripský, A.: Studium šíření elektrického náboje na izolujícím povrchu pomocí Kelvinovy sondové mikroskopie při různých relativních vlhkostech. Brno, 2018, Bakalářská práce (Bc.). VUT, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2018-06-21
- [50] Schedin, F. et al.: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. In *Nature Materials*, 6(9), p. 652-655, 2007, DOI: 10.1038/nmat1967
- [51] Buh, G. H. et al.: Real-time evolution of trapped charge in a SiO₂ layer: An electrostatic force microscopy study. In *Applied Physics Letters*, 79, p. 2010, 2001, DOI: 10.1063/1.1404404

6. Seznam použitých zkratek a symbolů

| | |
|------|---|
| ML | Mechanická Litografie |
| LAO | Lokální Anodická Oxidace |
| LCH | Lokální Katodická Hydrogenace |
| AFM | Atomic Force Microscopy Mikroskopie Atomárních Sil |
| KPFM | Kelvin Probe Force Microscopy Kelvinova silová mikroskopie/Kelvinova sondová mikroskopie |
| CVD | Chemical Vapor Deposition Depozice z plynné fáze |
| PMMA | Polymethymetakrylát |